

Synthese, Charakterisierung und quantenchemische Studien zu Zintl-Anionen und intermetalloiden Clustern

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat)

dem
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Bastian Weinert

aus
Lutherstadt Wittenberg

Erstgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Susanne Dehnen
Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Parak

Einreichungstermin: 17. November 2014
Prüfungstermin: 16. Dezember 2014

Marburg/Lahn 2014

Hochschulkennziffer 1180

„Und du rennst, und du rennst, und du rennst ihnen hinterher, ganz egal wohin es geht, ganz egal, was auf der Fahne steht, die du trägst, ganz egal, in welches Bett du dich heute Abend legst.“

Stefan Stoppok

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	<i>Zintl</i> -Chemie – Historisches	2
1.2	Aufbau und Bindungsverhältnisse	4
1.3	Von homo-/heteroatomaren <i>Zintl</i> -Anionen und deren Derivatisierungen	7
1.4	Endohedrale und intermetalloide Cluster	20
1.5	Eigene Vorarbeiten aus der Diplomarbeit	27
1.6	Zusammenfassung	30
2	Zielsetzung und Motivation	31
3	Diskussion	33
3.1	Darstellung von Lanthanoid-Komplexen	34
3.2	Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Tetrel-Pentel	37
3.3	Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut	51
3.4	Aktivierung binärer <i>Zintl</i> -Anionen	110
4	Zusammenfassung und Ausblick	129
5	Summary and Outlook	133
6	Experimentalteil	137
6.1	Allgemeines	137
6.2	Synthesen von Lanthanoid- und Übergangsmetallkomplexen	142
6.3	Festphasen-Synthesen zur Darstellung ternärer <i>Zintl</i> -Phasen sowie deren Aufschluss und Extraktion	144
6.4	Darstellung von Verbindungen mit intermetalloiden Cluster- und <i>Zintl</i> -Anionen	147

7	Anhang	150
7.1	Kristallstrukturen	150
7.2	Verbindungsverzeichnis	229
7.3	Publikations- und Präsentationsliste	229
7.4	Lebenslauf	231
8	Literatur	234

Tabellenverzeichnis

1.1	Referenzen zu isolierten, strukturell charakterisierten, homoatomaren und ligandfreien Tetrelatom-Clustern.	7
1.2	Referenzen zu isolierten, strukturell charakterisierten, homoatomaren und ligandfreien Pentelatom-Clustern.	9
1.3	Tetraedrische heteroatomare <i>Zintl</i> -Anionen.	16
1.4	Endohedrale Cluster mit Atomen von Elementen der Gruppe 14. .	21
3.1	Übersicht über kommerziell erhältliche Ln^{3+} - <i>Cp</i> -Komplexe.	34
3.2	Kristallografische Daten der Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen B-G	43
3.3	Strukturparameter der Verbindungen mit intermetalloiden Sm- (2) bzw. Nd-Sn-Bi-Clusteranionen (3).	48
3.4	Signale im Übersichts-ESI-MS-Spektrum der Verbindung 4 in <i>dmf</i> . .	62
3.5	Tabelle zum Vergleich der wichtigsten Bindungslängen und -winkel in den $\{[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ -Clustern.	71
3.6	Vergleich der kürzesten K... μ -Bi-Abstände in den $\{[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ -Clusteranionen.	72
3.7	Bindungslängen in $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ und $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$. . .	77
3.8	Vergleich der experimentell bestimmten Clusterstrukturen der Verbindung 8 mit denen der berechneten unterschiedlichen Isomeren mit verschiedenen Ga/Bi-Positionen mit oder ohne Wasserstoffatomen.	82
3.9	Zuordnung der Signale im EI-MS-Spektrum des farblosen Öls. . .	99
3.10	Zuordnung der Signale im EI-MS-Spektrum des Octamethylfulvens. .	100
3.11	Zuordnung der Signale im EI-MS-Spektrum des Cp^{Me_4} -Dimers. . .	100
3.12	Vergleich der C-C-Bindungslängen in Octamethylfulven und Fulven. .	101
3.13	Vergleich der Bindungslängen der Clusteranionen $[\text{Ln}@\text{Ga}_x\text{H}_y\text{Bi}_x]^{3-}$ in den Verbindungen 8 und 10	106
3.14	Strukturparameter der isostrukturellen Anionen Pn_{11}^{3-}	113

3.15 Vergleich experimenteller und mittels quantenchemischer Methoden berechneter Strukturparameter der isostrukturellen Anionen Pn_{11}^{3-}	114
3.16 Darstellung dreier typischer MO-Clusterorbitale (s-, p-, d_{z^2} -artig) in der homologen Reihe der Pn_{11}^{3-} -Anionen.	116
3.17 Berechnete Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C -NMR von TMPI und den hypothetischen Spezies A-F	124
6.1 Übersicht über die Reaktionen der <i>Zintl</i> -Phasen mit Lanthanoid- oder Übergangsmetall-Komplexen	148
7.1 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	154
7.2 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	157
7.3 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	160
7.4 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	162
7.5 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	165
7.6 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	167
7.7 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	170
7.8 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	173
7.9 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	176
7.10 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	179
7.11 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	182
7.12 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	185
7.13 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	187
7.14 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	189
7.15 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	193
7.16 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	196
7.17 Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	199

7.18	Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	203
7.19	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	205
7.20	Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	207
7.21	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	210
7.22	Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	212
7.23	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	214
7.24	Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	216
7.25	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	218
7.26	Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	221
7.27	Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	224
7.28	Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)	227

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zwei der am häufigsten verwendeten Kationensequestrierungagenzien.	3
1.2	Häufig auftretende Struktur motive von <i>Zintl</i> -Anionen.	4
1.3	Interkonversion der Grenzgeometrien C_{4v} und D_{3h} der 22-Elektronen-9-Atom- <i>Zintl</i> -Ionen.	5
1.4	Valenz-Tautomerisierung des Nortricyclan-Käfigs P_7^{3-} .	6
1.5	Molekülstrukturen von Sn_4^{4-} und Pb_{10}^{2-} .	7
1.6	Häufig auftretende Struktur motive von Polyanionen der Gruppe 15.	9
1.7	Unterschiedliche oxidative Kupplungsprodukte von Ge_9^{4-} -Anionen.	11
1.8	Molekülstrukturen der Anionen P_{14}^{4-} und P_{22}^{4-} .	11
1.9	Mit Organo-Hauptgruppenmetall-Fragmenten substituiertes Ge_9^{4-} -Anion, $(Ph_2Bi-Ge_9-BiPh_2)^{2-}$.	13
1.10	Dreifach und vierfach substituierte Ge_9^{4-} -Anionen.	13
1.11	Beispiele für Komplexe mit Neunatom-Käfigen.	17
1.12	Vor- und Zwischenstufe zur Bildung des intermetalloiden Clusters $[Ir@Sn_{12}]^{3-}$.	17
1.13	Mögliche Koordinationsmodi von E_7^{3-} .	18
1.14	Beispiele für Komplexe des P_7 -Nortricyclan-Gerüsts.	18
1.15	Ligandstabilisiertes $[ZnPh-\eta^2Sn_2Sb_5\eta^2-ZnPh]^{3-}$ -Anion.	19
1.16	Beispiele für intermetalloide Cluster, deren polyedrische Hülle aus Tetrelatomen gebildet wird.	21
1.17	Intermetallisches $[NbAs_8]^{3-}$ -Clusteranion.	22
1.18	Beispiele für intermetallische Komplexe unter Beteiligung von Pentelatomen.	23
1.19	Zwiebelartiges $[As@Ni_{12}@As_{20}]^{3-}$ -Clusteranion.	23
1.20	$[Zn@Zn_8Bi_4@Bi_7]^{5-}$ -Clusteranion.	24
1.21	Beispiele für multinäre intermetalloide Cluster, deren Gerüst unter Beteiligung von Tetrel- und Pentelatomen gebildet wird.	25
1.22	Molekülstruktur des Clusteranions $[La@Sb_8Sn_6]^{3-}$ mit thermischen Auslenkungsparametern.	27

2.1	Geplante Untersuchungen zur Chemie binärer tetraedrischer <i>Zintl</i> -Anionen.	32
3.1	Ausschnitte aus den Spektren der hoch aufgelösten ESI-MS-Messungen der Verbindungen B-G	40
3.2	^{139}La -Kernmagnetische Resonanz (NMR)-Spektrum einer Lösung der Verbindung B	42
3.3	Energien der Reaktionen (3.1) und (3.2).	45
3.4	Mittlerer Abstand d des interstitiellen Lanthanoidions zu den Atomen der Clusterhülle der 13- und 14-Atom-Käfige.	46
3.5	Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindungen 2 und 3 . . .	49
3.6	13-Atom-Enneaeder der Verbindungen 2 und 3	50
3.7	Molekülstruktur des Clusteranions $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ mit thermischen Auslenkungsparametern.	52
3.8	Ausschnitt der Kristallstruktur der Verbindung 4	53
3.9	Einbettung des Clusteranions $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ in die Matrix aus Kationen.	54
3.10	Auswahl von Grenzorbital-LMOs der Anionen „ $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “, „ $[\text{La}@(\text{InH})_2\text{Bi}_{11}]^{2-}$ “ und $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$. .	55
3.11	Grenzorbital-LMOs unterschiedlicher Clusteranionen.	56
3.12	Energieschema der höchsten kanonischen MOs von zwei virtuell nicht-interagierenden „ $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ Untereinheiten sowie von $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$	59
3.13	Differenz des elektrostatischen Potenzials U des Anions in 4 und des hypothetischen Clusteranions „ $\{[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]\}^{6-}$ “ ($U = U_{\text{LaInBi}} - U_{\text{LaSnBi}}$).	60
3.14	Übersichts-ESI-MS-Spektrum der Verbindung 4 in <i>dmf</i>	61
3.15	Ausschnitt aus dem Spektrum der hoch aufgelösten ESI-MS-Messung der Verbindung 4	61
3.16	FT-IR-Spektrum von Einkristallen der Verbindung 4	63
3.17	Berechnete Raman-Spektren des Anions in Verbindung 4 und des hypothetischen 13-Atom-Clusterfragments $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$	64
3.18	Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 5a und 5b . .	67
3.19	Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen 6a und 6b . .	68
3.20	Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung 7	69
3.21	Intermetalloide Cluster der Verbindungen 4 , 5a , 5b , 6a , 6b und 7 . .	70
3.22	Clusterpositionen in $\{[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$	70

3.23	Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung 8	76
3.24	Intermetalloide Cluster der Verbindung 8	76
3.25	Übersichts-Spektrum und Ausschnitt einer hoch aufgelösten ESI-MS-Messung der Verbindung 8 in <i>dmf</i>	79
3.26	Relative Energien und Strukturen der 16 möglichen Isomere des hypothetischen deprotonierten Anions „[Sm@Ga ₂ Bi ₁₁] ⁴⁻ “.	80
3.27	Relative Energien und Strukturen der vier möglichen Isomere des Anions [Sm@Ga ₂ HBi ₁₁] ³⁻	81
3.28	Zuweisung der vier unterschiedlichen Atom-Positionen (A-D) in den Clusteranionen der Verbindung 8	82
3.29	Repräsentative LMOs des berechneten [Sm@Ga ₂ HBi ₁₁] ³⁻ -Clusteranions	83
3.30	Repräsentative LMOs des berechneten [Sm@Ga ₃ H ₃ Bi ₁₀] ³⁻ -Clusteranions	84
3.31	Magnetische Suszeptibilität χ der Verbindung 8 in Abhängigkeit von der Temperatur T	86
3.32	Temperaturabhängige Übersichts- ¹ H-NMR-Spektren von Einkristallen der Verbindung 8 in <i>dmf</i> _{D7}	87
3.33	FT-IR-Spektrum einer getrockneten Probe der Verbindung 8 . . .	88
3.34	Berechnete Schwingungsspektren der Clusteranionen in Verbindung 8	89
3.35	Gaschromatogramm der destillierten Verbindung C ₅ Me ₄ H _{2-x} D _x nach vier Deprotonierungs-Deuterierungs-Kaskaden.	92
3.36	EI-MS-Spektrum eines Isomers C ₅ Me ₄ H _{2-x} D _x nach vier Deprotonierungs-Deuterierungs-Kaskaden.	92
3.37	Basizität unterschiedlicher Anionen gegen <i>en</i> agierend als Säure. .	93
3.38	Cp ^{Me4} -Dimer und Octamethylfulven.	95
3.39	¹ H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Verbindung 8	96
3.40	¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Verbindung 8	96
3.41	¹ H- ¹³ C-HMQC-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Verbindung 8	97
3.42	¹ H- ¹³ C-HMQC-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Verbindung 8	97
3.43	Komplettes EI-MS-Spektrum des farblosen Öls.	98
3.44	EI-MS-Spektrum der Massenpeaks der Verbindungen Cp ^{Me4} -Dimer und Octamethylfulven.	99

3.45	Oben: Signalspur der Masse 240 m/z im Spektrum der Gaschromatografie. Unten: EI-MS-Spektrum des Octamethylfulvens.	99
3.46	Oben: Signalspur der Masse 242 m/z im Spektrum der Gaschromatografie. Unten: EI-MS-Spektrum des Cp^{Me_4} -Dimers.	100
3.47	Ergebnisse der Geometrieoptimierung des Octamethylfulvens. . .	101
3.48	Kanonische MOs des Fulvens.	102
3.49	Kanonische MOs des Octamethylfulvens.	103
3.50	Ausschnitt der Kristallstruktur der Verbindung 10	105
3.51	Intermetalloide Cluster der Verbindung 10	106
3.52	Ausschnitt der Kristallstruktur der Verbindung 11	107
3.53	Binäres Anion der Verbindung 11 – $(Ga_2Bi_{16})^{4-}$	108
3.54	Ausschnitt der Kristallstruktur der Verbindung 12a	111
3.55	Ausschnitt der Kristallstruktur der Verbindung 12b	111
3.56	Polyzyklisches Anion Bi_{11}^{3-} in den Verbindungen 12a und 12b . . .	112
3.57	Repräsentative LMOs des Bi_{11}^{3-} -Anions.	115
3.58	Ergebnis der GC-Analyse des elementaren Wasserstoffs.	118
3.59	Gaschromatogramm der Mutterlauge der Reaktionslösung nach drei Stunden Reaktion und sanfter Evaporierung.	119
3.60	Zum Gaschromatogramm dazugehöriges EI-MS-Spektrum des Signals bei 7,284 Minuten im Gaschromatogramm.	119
3.61	1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach zwei Stunden Rühren und Filtration.	121
3.62	^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach zwei Stunden Rühren und Filtration.	122
3.63	Übersichts-ESI-MS-Spektrum der Reaktionslösung nach zwei Stunden Rühren und Filtration.	122
3.64	ESI-MS-Spektrum und Simulation des Peaks bei 396,9910 m/z. .	123
3.65	Strukturen der Spezies A-F mit Ga–TMPI-Interaktion.	124
3.66	Molekülorbital-Diagramm und Darstellung der betreffenden Molekülorbitale der Grenzorbitalregion des Anions $(GaBi_3)^{2-}$	126
4.1	Zusammenfassung der Untersuchungen zur Chemie tetraedrischer, binärer <i>Zintl</i> -Anionen.	132
5.1	Summary of the examinations on the reactivity of binary tetrahedral <i>Zintl</i> anions.	135

Verzeichnis der Schemata

3.1	Syntheseprotokoll zur Darstellung von $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$	35
3.2	Syntheseprotokoll zur Darstellung intermetalloider Lanthanoid-Blei-Bismut-Cluster.	39
3.3	Darstellung der Verbindung 4	52
3.4	Stöchiometrisches Reaktionsschema für die Bildung des dominanten Anions in Verbindung 8	94
3.5	Stöchiometrisches Reaktionsschema zur Bildung des Anions in 12	120

Abkürzungsverzeichnis

A	Alkalimetalle
AOs	Atomorbitale
TMPI	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylden
cod	1,5-Cyclooctadien
<i>Cp</i>	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexylrest
DFT	Dichtefunktionaltheorie
<i>dmf</i>	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
<i>dms</i>	Dimethylsulfoxid
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EI-MS	Elektronenstoß-Ionisation-Massenspektrometrie
<i>en</i>	Ethylendiamin
ESI-MS	Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie
GC-MS	Gaschromatografie-Massenspektrometrie
GC	Gaschromatografie
HMBC	Heteronukleare multiple Bindungs-Korrelation
HMQC	Heteronukleare Korrelationsspektroskopie
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
<i>Cp</i> ^{iPr}	Isopropylcyclopentadienyl

Abkürzungsverzeichnis

<i>i</i> Bu	<i>iso</i> -Butylrest
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propylrest
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadekan
[2.2.2]Krypt	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexakosan
Ln	Lanthanoide
LIFDI	Flüssigkeitinjektions-Felddesorptions-Ionisation
LMOs	lokalisierte Molekülorbitale
LMO	lokalisiertes Molekülorbital
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
Mes	Mesitylrest
MOs	Molekülorbitale
MO	Molekülorbital
NHCs	<i>N</i> -heterozyklische Carbene
NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
NMR	Kernmagnetische Resonanz
Pn	Pentele
<i>Cp</i> [*]	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
<i>py</i>	Pyridin
s.o.f.	site occupation factors
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
Tr	Triele
Tt	Tetrele
<i>Cp</i> ^{Me₄}	1,2,3,4-Tetraamethylcyclopentadienyl
<i>thf</i>	Tetrahydrofuran
<i>tol</i>	Toluol
WM-Regeln	<i>Wade-Mingos</i> -Regeln
ZKB-Konzept . . .	<i>Zintl-Klemm-Busmann</i> -Konzept

Erklärung

Bastian Weinert
Gabelsbergerstraße 23
35037 Marburg

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Weiterhin versichere ich, dass ich meine vorgelegte Dissertation:

„Synthese, Charakterisierung und quantenchemische Studien zu Zintl-Anionen und intermetalloiden Clustern“

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, den

Bastian Weinert

Abgabedatum: 17.11.2014

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2014

Erstgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Parak

1 Einleitung

Die schweren Homologe der Gruppen 13–15 bieten eine vielseitige Chemie, auch wenn diese nicht ganz so facettenreich ist, wie die der intensiver untersuchten leichten Elemente – Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und dem etwas aus dieser Gruppe herausfallenden Phosphor. Aufgrund der Besonderheiten der Elemente der zweiten Periode des Periodensystems lassen sich die erarbeiteten Konzepte, Theorien und Synthesevorschriften jedoch nicht so einfach auf die schweren Vertreter ihrer Gruppen übertragen.

Die entscheidenden Eigenschaften und Besonderheiten leichter Elemente sind die höhere Neigung zur Ausbildung von Bindungen mit s- und p-Anteilen der an der Bindung beteiligten Atomorbitale und die größere Bindungsstärke mit der Möglichkeit, Mehrfachbindungen aus einem Triplett-Grundzustand heraus zu bilden. Mit zunehmender Kernladungszahl hingegen steigt gleichzeitig die Tendenz, Mehrfachbindungen zu vermeiden, inerte s-Elektronenpaare zu bilden und orthogonale Bindungsgeometrien zu bevorzugen. Des Weiteren sind die Reaktionen der leichten Elemente aufgrund ihrer intrinsischen Eigenschaften spektroskopisch und spektrometrisch häufig leichter zu untersuchen.

Dennoch oder besonders aus diesem Grunde beschäftigen sich Chemiker und Physiker mit den grundlegenden Fragen zur Natur der chemischen Bindung schwerer Elemente und ihrer Reaktivität.^[1–7] Hierzu zählen besonders die sowohl im Festkörper als auch in Lösung vorliegenden metalloiden und intermetalloiden Cluster oder Netzwerke. Die unzähligen Festkörperphasen werden in dieser Arbeit jedoch kaum weiter Erwähnung finden.

Von einer Vorhersagbarkeit chemischer Reaktionen schwerer Hauptgruppenelemente, besonders in Bezug auf die Bildung metalloider und intermetalloider Cluster, ist man mit wenigen konzeptionellen Ausnahmen, wie der Einflussnahme von Sterik und Elektronik vor allem bei den sehr schweren Elementen noch recht weit entfernt. Daher sind die Forschungsambitionen auf dem Gebiet sehr grundlagenorientiert.

1.1 *Zintl*-Chemie – Historisches

Zum Ende des 19. Jahrhunderts stellte *Joannis* beim Lösen von elementarem Natrium und elementarem Blei in flüssigem Ammoniak eine Blau- und anschließend eine Grünfärbung fest.^[8] Andere stark farbige Lösungen erhielt er bei der Zugabe anderer (Halb-)Metalle zu Ammoniak-Elektridlösungen. *Kraus* untersuchte diese Lösungen Anfang des 20. Jahrhunderts auf ihre Leitfähigkeit, mit der Erkenntnis, dass in ihnen Polyanionen vorliegen müssen.^[9] Die genaue Stöchiometrie wurde zeitgleich von *Smyth* und *Peck* (Pb:Na wie 2,24:1 und Sb:Na wie 2,33:1) ermittelt.^[10, 11] Doch erst *Zintl* bestimmte mittels potentiometrischer Titration einer Natrium-Blei-Ammoniak-Lösung gegen Blei(II)chlorid in den 1930er Jahren das stöchiometrische Atom:Ladungs-Verhältnis des ersten metallenen Polyanions Pb_9^{4-} . Analoge Experimente mit anderen Hauptgruppenmetalliden führten ebenfalls zum Ziel (Abb. 1.2).^[12–14] Ein Beleg seines Strukturvorschlags für das Anion Pb_9^{4-} – ein auf Blei zentrierter Würfel – gelang ihm jedoch nicht.

Erste Röntgenbeugungsexperimente gaben noch wenig Aufschlüsse über den strukturellen Aufbau. Die Vergleiche der Diffraktogramme dieser von Legierungen der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den mäßig elektronegativen Hauptgruppen-(halb)metallen und den Pulvern der entsprechend eingedampften, ammoniakalischen Lösungen zeigten zwar dasselbe Reflexmuster, ließen sich allerdings nicht strukturell verfeinern.

Die Ergebnisse all seiner Untersuchungen veranlassten *Zintl* zu der Annahme, dass alle schweren Elemente der Gruppen 14–17 die Fähigkeit haben, durch Elektronenaufnahme Polyanionen zu bilden.^[15] Im Andenken an *Zintls* frühen Tod 1941 bezeichnete *Laves* alle Phasen oben genannten Typs – (Erd-)Alkalimetall in Kombination mit mäßig elektronegativen Hauptgruppen(halb)metall – als *Zintl*-Phasen. Die Untersuchungen der *Zintl*-Phasen stellten und stellen hohe Anforderungen an die präparative Technik. Die Synthesen wurden grundsätzlich unter Schutzgasatmosphäre und Verwendung von flüssigem Ammoniak durchgeführt. Eine erste Vereinfachung erreichten *Kummer* und *Diehl* mit dem Ersatz des flüssigen Ammoniaks durch das Lösungsmittel Ethylendiamin (*en*).^[16] Auch *en* besitzt die Eigenschaft, mit Alkalimetallen Elektridlösungen zu bilden, was den Elektronenübertrag auf andere Elemente erleichtert und erstmals das Arbeiten bei Raumtemperatur erlaubte. Gleichzeitig gelang den genannten Forschern nach dieser Substitution die erste röntgenografische Analyse einer Verbindung mit *Zintl*-Anionen. In $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot \text{en}_{6-8}$ liegt das Sn_9^{4-} als deltaedrisches Polyanion vor. Das einfach überkappte quadratische Antiprisma (Abb. 1.2) ist ein Polyedertyp, der bereits von

Britton für die Struktur des Pb_9^{4-} -Anions postuliert wurde.^[17, 18]

Das Größenverhältnis des Polyanions zu den viel kleineren Kationen ist ungünstig für die Kristallisation der Verbindungen. *Dye* gelang es durch die Erkenntnisse der supramolekularen Chemie, Alkalimetalle in sogenannten Kationensequestrierungsagenzien einzuschließen und damit recht außergewöhnliche Verbindungen darzustellen – wie $[\text{Na}([2.2.2]\text{Krypt})]\text{Na}$.^[19] *Corbett* erkannte die positiven Einflussmöglichkeiten, die deutliche Radienvergrößerung der Alkalimetalle (A) durch Bildung von $[\text{A}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$, auf die Kristallisation der *Zintl*-Phasen.^[20] Die am häufigsten verwendeten Agenzien (Abb. 1.1) sind der Kryptand 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo-[8.8.8]hexakosan ($[2.2.2]\text{Krypt}$) (Abb. 1.1(a)) und der Kronenether 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadekan (18-Krone-6) (Abb. 1.1(b)).

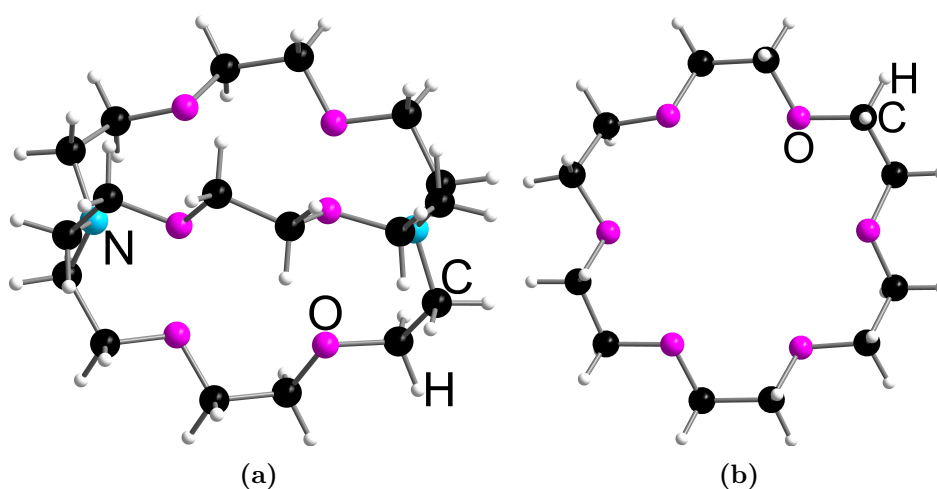


Abbildung 1.1: Zwei der am häufigsten verwendeten Kationensequestrierungsagenzien (a) $[2.2.2]\text{Krypt}$ und (b) 18-Krone-6 (Farbschema: N(türkis), O(pink), C(schwarz), H(weiß)).

Durch das Sequestrierungsagenz wird auch der Ladungstransfer vom Polyanion zurück auf das Alkalimetall verhindert, was der gebildeten *Zintl*-Verbindung zusätzliche Stabilität verleiht. Mit diesen Verbesserungen und der vereinfachten Synthese haben sich *Zintl*-Phasen und *Zintl*-Anionen zu vielseitig erforschten Themen entwickelt, welche im Folgenden besprochen werden sollen.

1.2 Aufbau und Bindungsverhältnisse

1.2.1 Klassische Struktur motive homoatomarer

Zintl-Anionen

Mit Hilfe der Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte die Struktur vieler homoatomarer *Zintl*-Anionen bestimmt werden (Abb. 1.2). Die klassischen Cluster sind hierbei ligandenfrei und werden als „nackte“ Cluster bezeichnet.^[21] Die Anionen der Elemente der Tetrele (Tt) bilden dabei ausschließlich Deltaeder, wobei die Elemente der Pentele (Pn) zur Bildung polyzyklischer Anionen tendieren. Die häufigsten Struktur motive sind das einfach überkappte quadratische Antiprisma (z. B. Pb_9^{4-} , Punktgruppe C_{4v}), die trigonale Bipyramide (z. B. Pb_5^{2-} , Punktgruppe D_{3h}), der Nortricyclan-Käfig (z. B. P_7^{3-} , Punktgruppe C_{3v}) und das dreifach überkappte trigonale Prisma (z. B. Pb_9^{3-} , Punktgruppe D_{3h}).^[13, 22–24]

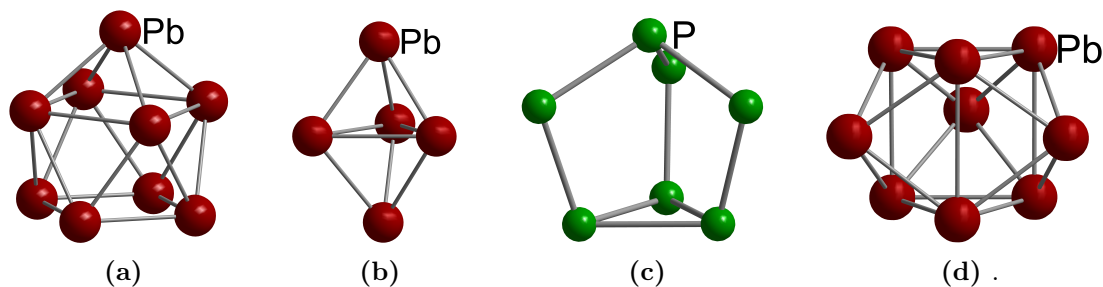


Abbildung 1.2: Häufig auftretende Struktur motive von *Zintl*-Anionen: (a) einfach überkapptes quadratisches Antiprisma (Pb_9^{4-}), (b) trigonale Bipyramide (Pb_5^{2-}), (c) nortricyclanartiges Anion (P_7^{3-}) und (d) dreifach überkapptes trigonales Prisma (Pb_9^{3-} , Farbschema: Pb(dunkelrot), P(grün)).^[13, 23, 25]

Grundsätzlich stellt sich bei all diesen Strukturen die Frage nach der Korrelation der Gerüstgeometrie mit der Zahl der Außen- und Gerüstelektronen beziehungsweise der Gestalt der bindenden Orbitale. Für die klassischen Anionen finden besonders häufig das *Zintl-Klemm-Busmann*-Konzept (ZKB-Konzept) für elektronenpräzise Cluster beziehungsweise die *Wade-Mingos*-Regeln (WM-Regeln) für elektronendefiziente Cluster mit formalen Mehrzentrenbindungen Anwendung.

1.2.2 Flexibilität des Clustergerüsts und Interkonversion

Der bereits angesprochene Neunatom-Käfig ist ein für die Ionen der p-Blockelemente häufig auftauchendes Strukturmotiv. Es gibt sowohl anionische als auch ka-

tionische Vertreter. Beispielhaft werden hier Pb_9^{4-} und Bi_9^{5+} behandelt.^[26, 27] Beide Anionen werden durch zwei direkt benachbarte Elemente im Periodensystem gebildet und sind mit 40 Valenzelektronen isoelektronisch. Das Pb_9^{4-} -Anion liegt als Kokristallat in der Struktur des einfach überkappten quadratischen Antiprismas (Punktgruppe C_{4v}) vor. Es kann mit den WM-Regeln erklärt werden und ist als *nido*-Cluster beschreibbar. Bi_9^{5+} hingegen ist kein WM-Cluster, sondern ein dreifach überkapptes trigonales Prisma mit D_{3h} -Symmetrie.^[28] Die Struktur des Bi_9^{5+} ist eine Alternative zur *nido*-Cluster-Variante der neunatomigen Spezies mit 22 Gerüstelektronen. Durch eine 15- bis 20-prozentige asymmetrische Elongation des D_{3h} -symmetrischen *closo*-Clusters wird die C_{4v} -Symmetrie erreicht. Ferner liegt Pb_9^{4-} - und das ihm verwandte Sn_9^{4-} -Anion in einigen Verbindungen ebenfalls als dreifach überkapptes trigonales Prisma vor.^[29] Aufschlüsse liefern die Analysen der Anionen in Lösung.

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur lediglich eines anstatt der erwarteten drei Signale. Die beschriebenen Strukturen können sich durch Umlagerung und gegebenenfalls auftretende Redoxprozesse über eine sehr kleine Energiebarriere hinweg ineinander umwandeln.^[30] Abbildung 1.3 zeigt die zur Interkonversion nötigen Atomverschiebungen.

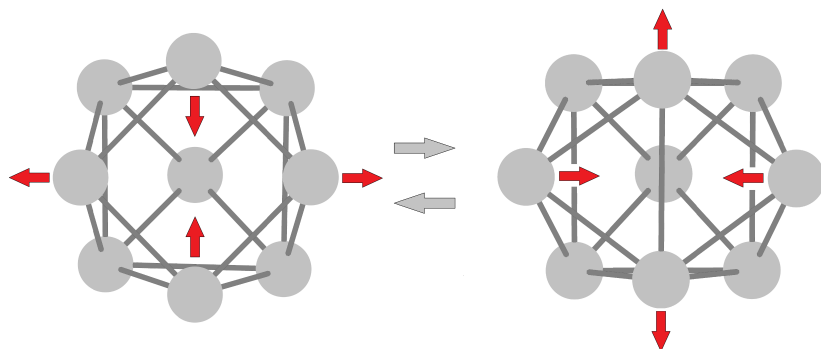


Abbildung 1.3: Interkonversion der Grenzgeometrien eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas (C_{4v}) und eines dreifach überkappten trigonalen Prismas (D_{3h}) von 9-Atom-Käfigen mit 22 Elektronen.^[31]

Eine vergleichbare Flexibilität und Dynamik in Lösung zeigt auch das P_7^{3-} -Anion. ^{31}P -NMR-Experimente in Lösung und im Festkörper zeigen bei Raumtemperatur ein breites, unscharfes Resonanzsignal.^[32, 33] Dieses geht bei 50 °C in ein scharfes Singulett bei $\delta = -119$ ppm über. Damit sind alle sieben Phosphoratome auf der NMR-Zeitskala (NMR) durch einen fluktuierenden Austauschprozess äquivalent. Nach Abkühlen der Lösung auf -60 °C ist die Fluktuation verschwunden. Statt-

dessen werden drei Multipletts bei $\delta = -57$ ppm, $\delta = -103$ ppm und $\delta = -162$ ppm im Verhältnis 1:3:3 (Spitzenatom:Brückenatome:Basalatome) beobachtet. Der zu Grunde liegende Mechanismus ist eine reversible Valenz-Tautomerisierung – eine Art $[2 + 2]$ -Umlagerung – analog der $[3 + 3]$ -sigmatropen *Cope*-Umlagerung des Bullvalens.^[34–36] Abbildung 1.4 zeigt zwei Grenzformen der Tautomerisierung. Die Bindung zwischen P5 und P7 verschwindet während der Bildung einer Bindung zwischen P2 und P4.

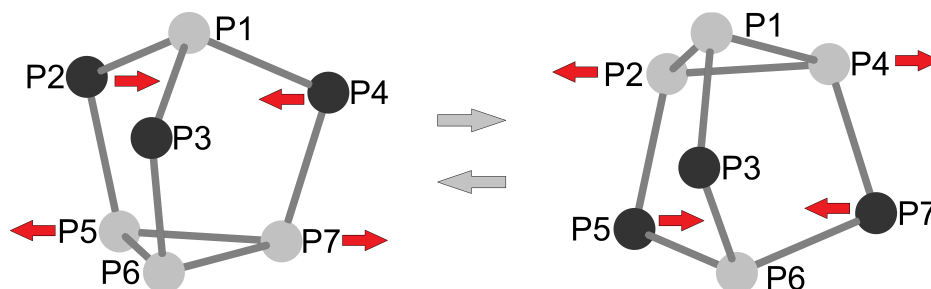


Abbildung 1.4: Valenz-Tautomerisierung des Nortricyclan-Käfigs P_7^{3-} , formal negativ geladene Atome sind dunkelgrau.

1.2.3 Clusterorbitale

Die Interkonversion und Flexibilität der Ionen in Lösung zeigt, dass selbst bei recht einfachen Ionen der Zusammenhang zwischen elektronischer und geometrischer Struktur komplex sein kann. Beide etablierten Konzepte (WM-Regeln und ZKB-Konzept) zur Veranschaulichung dieses Zusammenhangs stoßen hier mitunter an ihre Grenzen. Entschieden komplizierter stellt sich die Situation bei noch komplexeren Anionen dar. Zur Aufklärung dient in solchen Fällen eine quantenchemische Untersuchung mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) oder *ab-initio*-Methoden.^[37, 38] Die Berechnung unterschiedlicher (gegebenenfalls in Symmetrie gezwungener) Isomere ermöglicht die Betrachtung von Molekülorbitalen (MOs) und lokalisierten Molekülorbitalen (LMOs). Populationsanalysen,^[39–42] Differenzelektronendichten oder Elektronenlokalisierungsfunktionen^[43] erlauben eine noch differenziertere Analyse der Bindungssituation. Häufig erkennt man das Vorhandensein so genannter Clusterorbitale, die sich über den gesamten Käfig erstrecken und in ihren Symmetrieeigenschaften und ihrer Form Atomorbitalen ähneln. Dies ist besonders, aber nicht nur, bei elektronendefizitären Anionen der Fall.

Da jeder Cluster neu und einzeln quantenchemisch behandelt werden muss, ist der mit der hinreichenden Analyse verbundene Rechenaufwand häufig ein großes, wenn auch mit ausreichender Zeit lösbares Problem.

1.3 Von homo-/heteroatomaren *Zintl*-Anionen und deren Derivatisierungen

Bevor die Vielfalt der möglichen Umsetzungen und Derivatisierungen von homoatomaren *Zintl*-Anionen vorgestellt werden kann, muss eine Bestandsaufnahme der bisher zu Verfügung stehenden Spezies erfolgen. Die Wiedergabe beschränkt sich hier auf die Polyanionen von Elementen der Gruppen 14 und 15.

1.3.1 Homoatomare *Zintl*-Anionen der Gruppen 14 und 15

Homoatomare *Zintl*-Anionen der Gruppe 14

Eine Übersicht über alle vor Beginn dieser Dissertation im Jahre 2011 isolierten, charakterisierten und ligandfreien Tetrelement-Cluster bietet Tabelle 1.1. Die angegebenen Referenzen stellen hier eine repräsentative Auswahl ohne Anspruch auf Vollständigkeit dar. Strukturbeispiele finden sich in den Abbildungen 1.2 und 1.5. Ein umfassender Übersichtsartikel von *Fässler* informiert hier weiterführend.^[37, 38]

Tabelle 1.1: Referenzen zu isolierten, strukturell charakterisierten, homoatomaren und ligandfreien Tetrelatom-Clustern.

E	E_4^{4-}	E_5^{2-}	E_9^{2-}	E_9^{3-}	E_9^{4-}	E_{10}^{2-}
Si	-	[44]	[45]	[44]	[46–48]	-
Ge	-	[49–51]	[52]	[53–55]	[47, 52, 56–61]	[62]
Sn	[63, 64]	[23, 64]	-	[54, 65–68]	[17, 29, 47, 69–76]	-
Pb	[63]	[23, 77]	-	[13, 54, 66]	[13, 22, 26, 47, 64, 71, 78, 79]	[80]

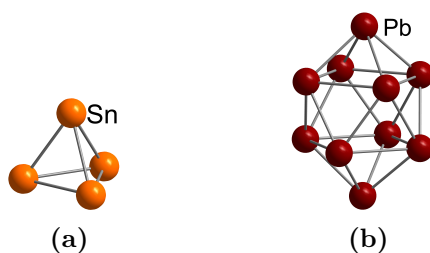


Abbildung 1.5: Molekülstrukturen des Tetraeders Sn_4^{4-} (a) und des zweifach überkappten quadratischen Antiprismas Pb_{10}^{2-} (b) (Farbschema: Pb(dunkelrot), Sn(orangefarben)).

1 Einleitung

Die polyedrischen Strukturen dieser E_x^{n-} -Cluster, denen deltaedrische Motive zu Grunde liegen, werden am einfachsten mit den WM-Regeln beschrieben.^[81, 82] Als einziges bekanntes *Zintl*-Anion lässt sich das E_4^{4-} -Tetraeder (Abb. 1.5a) mit den WM-Regeln und gleichzeitig mit dem ZKB-Konzept erklären. Jedes Tetrelatom bildet drei Bindungen und besitzt formal eine negative Ladung. Damit ist es ein P_4 -Analogon und enthält *pseudo*-Pn-Atome. E_5^{2-} -Anionen (Abb. 1.2b) sind zu meist nicht in entsprechenden Festphasen bekannt. Die binäre Phase $K_{70}Sn_{103}$ bildet die Ausnahme. Nach der etwas übersichtlicheren aufgeschlüsselten Formel $K_{70}[(Sn_4)_{11}(Sn_5)_2(Sn_9)_4]_6$ liegen vier-, fünf- und neunatomige Clusteranionen nebeneinander vor.^[64] Stattdessen können diese E_5^{2-} -Clusteranionen durch Extraktion binärer Festphasen in Lösungen aus flüssigem Ammoniak oder *en* und [2.2.2]Krypt gewonnen werden.^[23, 44, 49, 52] Homoatomare ligandfreie Tt-Cluster mit sechs, sieben, acht oder mehr als zehn Ecken wurden in Lösung oder aus Lösung bisher nicht isoliert. Es gibt jedoch eine Vielzahl an substituierten und/oder funktionalisierten Derivaten, die erst im späteren Verlauf der Ausführungen angesprochen werden (siehe Kapitel 1.3.3, 1.3.4 und 1.3.5).

Mit den E_9^{4-} -Anionen konnte die größte Vielfalt an Verbindungen erreicht werden. Sie werden in intermetallischen Phasen des Typs A_4E_9 ($A = Na, K, Rb, Cs$; $E = Ge, Sn, Pb$) gefunden.^[22, 47, 60, 61, 76, 79] Sie können durch Behandeln dieser Verbindungen mittels flüssigem Ammoniak, *en* oder *N,N*-Dimethylformamid (*dmf*) häufig in Gegenwart von [2.2.2]Krypt oder 18-Krone-6, aus hochkonzentrierten und intensiv farbigen Lösungen extrahiert werden. Die E_{10}^{2-} -Anionen (Abb. 1.5b) kristallisieren in ihren Verbindungen in Übereinstimmung mit den WM-Regeln als zweifach überdachte quadratische Antiprismen und stellen die bisher größten leeren isolierten *Zintl*-Clusteranionen der Tetrele dar.^[62, 80] Das Stanna- und das Plumbasphären – Sn_{12}^{2-} und Pb_{12}^{2-} – sind theoretischen Untersuchungen zu Folge stabil. Eine kristalline Isolation misslang jedoch bislang. Lediglich Gasphasenexperimente bestätigen die Existenz.^[83, 84]

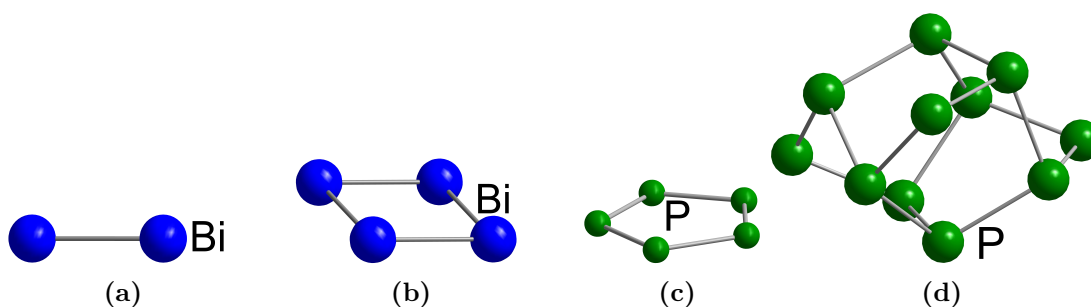
Die Vielfalt an einfachen homoatomaren Polyanionen der Tetrele wird jedoch von den Elementen der Pentele noch übertroffen.

Homoatomare *Zintl*-Anionen der Gruppe 15

Analog der im Eingang von Kapitel 1.3.1 getätigten Aussagen, informiert Tabelle 1.2 über die isolierten, charakterisierten und ligandfreien Pentelelement-Cluster.^[37, 38] Strukturbeispiele finden sich in den Abbildungen 1.2 und 1.6.

Tabelle 1.2: Referenzen zu isolierten, strukturell charakterisierten, homoatomaren und ligandfreien Pentelatom-Clustern.

E	E_2^{2-}	E_4^{2-}	E_5^-	E_5^{5-}	E_6^{4-}	E_7^{3-}	E_8^{8-}	E_{11}^{3-}
P	-	[25, 85, 86]	[25, 87]	-	-	[25, 88–93]	-	[90, 94–98]
As	-	[86, 99]	-	-	[100]	[101–104]	-	[105, 106]
Sb	-	[14]	-	[107]	-	[14]	[108]	[106, 109]
Bi	[110, 111]	[112, 113]	-	-	-	-	-	-

**Abbildung 1.6:** Häufig auftretende Struktur motive von Polyanionen der Gruppe 15: (a) Bi_2^{2-} -Hantel, (b) planarer Vierring Bi_4^{2-} , (c) aromatisches P_5^{3-} und (d) „Ufosan“-Käfig P_{11}^{3-} (Farbschema: Bi(blau), P(grün)).

Mit Ausnahme von P_4 , As_4 und der den *Zintl*-Anionen der Tetrele isoelektronischen, kationischen Vertreter von Bismut-Polykationen Bi_4^+ , Bi_5^+ , Bi_5^{3+} , Bi_6^{2+} , Bi_8^{2+} und Bi_9^{5+} gab es bisher keine deltaedrischen Pn_x^{n-} -Polyeder.^[21, 114–121] Die Strukturen reflektieren die Vorliebe der Pentelelemente für lokalisierte Bindungen. Diese führt zur Bildung kurzer polyanionischer Ketten und kleiner Ringe. In diesem Zusammenhang sticht besonders die reichhaltige Chemie der Polyphosphane und Polyphosphide heraus, die hier aber nicht weiter vertieft werden soll.^[32, 122–124] Das isotoopenreine Element Phosphor bietet besonders durch seinen NMR-aktiven Kern (^{31}P) die Möglichkeit, Reaktionen in Lösung in guter Zeitaufösung zu verfolgen, was am Beispiel des fluktuierenden P_7^{3-} -Anions oben schon erwähnt wurde (Kapitel 1.2.2).

Die drei möglichen Zugangswege zu *Zintl*-Anionen der Pentelelemente sind die direkte Synthese mittels (Erd-)Alkalimetall und Pentel in Lösung oder als Hochtemperatursynthese in Kombination mit (Erd-)Alkalimetallen sowie die Reaktion von Phosphanen und elementarem Phosphor unter reduzierenden Bedingungen. Das

erhaltene Produktspektrum ist stark abhängig von den Reaktionsbedingungen. Tiefe Temperaturen und stark polare Lösungsmittel führen zumeist zur Bildung kleiner *Zintl*-Anionen, wohingegen sich bei höheren Temperaturen und weniger polaren Lösungsmittel vermehrt höher aggregierte Polypentelide bilden.^[125]

Im Fall der Pentelelemente ($Pn = P, As, Sb$) sind die Heptanortricyclan-Anionen E_7^{3-} (Abb. 1.2c) die im Festkörper und in Lösung am häufigsten gefundenen molekularen Spezies.^[14, 25, 88–93, 101–104] Die Trishomocuban-förmigen, auch als „Ufosan“ bezeichneten Anionen E_{11}^{3-} (Abb. 1.6d), sind ebenfalls sowohl in *Zintl*-Phasen als auch anderen *Zintl*-Verbindungen weit verbreitet.^[90, 94–98, 105, 106, 109]

Bismut unterscheidet sich fundamental von allen anderen Pentelelementen. Bisher konnten noch nicht einmal polyzyklische Anionen nachgewiesen werden, obwohl deren Existenz durchaus vorhergesagt wurde.^[12, 126–129]

Im Folgenden sollen weiterführende Reaktionen mit homoatomaren *Zintl*-Anionen besprochen werden. Die einfachste Form stellt die oxidative Kupplung zweier oder mehrerer solcher Anionen dar.

1.3.2 Kupplungsprodukte homoatomarer *Zintl*-Anionen der Gruppen 14 und 15

Kupplungsprodukte homoatomarer *Zintl*-Anionen der Gruppe 14

Im Vergleich zu radikalischen Pentel-Clustern wie $E_7^{2-\bullet}$ sind die Tetrel-Radikalanionen zum Beispiel $E_9^{3-\bullet}$ in Lösung deutlich stabiler, konkurrieren allerdings auch hier mit Dimerisierungsprodukten. Für Ge und Sn sind eine Vielzahl von Produkten oxidativer Kupplungen charakterisiert worden. Dabei reicht die Vielfalt, die sich hauptsächlich auf Germanium-Polyanionen bezieht, von einfachen Dimeren $(E_9-E_9)^{6-}$ ^[130–134] (mit $E = Ge, Sn$) über lineare Polymere $^1_{\infty}(-Ge_9-)^{2-}$ ^[135–137] bis hin zu Oligomeren mit mehr als einer Bindung zwischen zwei Clustereinheiten $[Ge_9 = (Ge_9)_x]^y-$ ^[138–141] (mit $x = 2-4$ und $y = 6; 8; 10$). Beispiele der eben genannten Oligo- und Polymere sind in Abbildung 1.7 dargestellt.

Das Einführen von möglichst schwach komplexierten (Übergangsmetall-)Kationen kann die Bildung von Dimeren und Oligomeren unterstützen, wie im Falle von $^1_{\infty}(-Ge_9-)^{2-}$ in Abbildung 1.7b dargestellt. So sind Beispiele bekannt, bei denen Silber- und Goldkationen zur Bildung von $(Sn_9-Sn_9)^{6-}$ und Ge_{45}^{12-} führen.^[134, 142] Diese Möglichkeit zur oxidativen Kupplung unter Zuhilfenahme anderer (Übergangs-)Metalle verweist auf weitere Derivatisierung homoatomarer *Zintl*-Anionen durch Addition von zusätzlichen Atomen oder Molekülen an der Clusterperipherie.

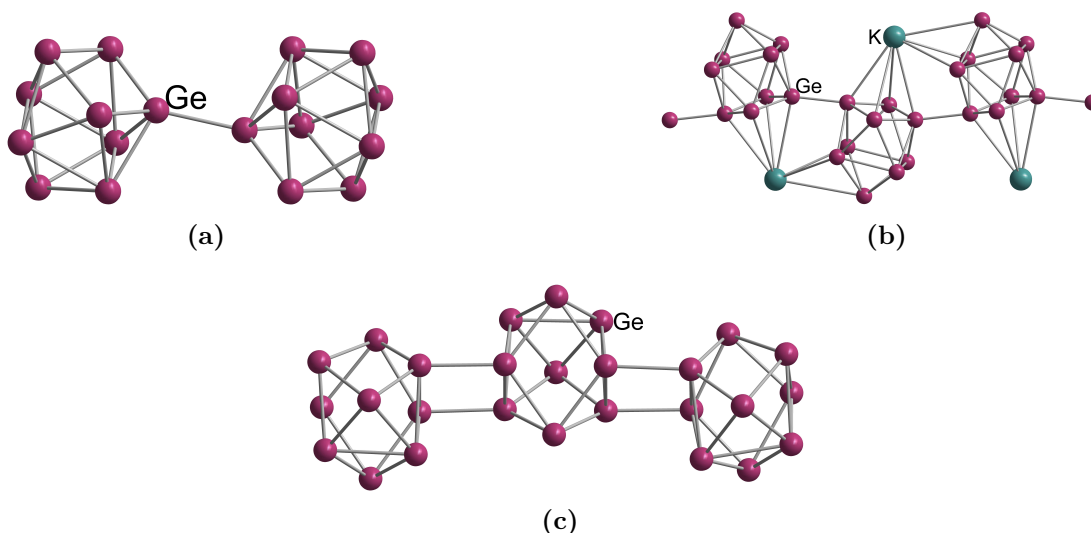


Abbildung 1.7: Unterschiedliche oxidative Kupplungsprodukte von Ge_9^{4-} -Anionen: (a) $(\text{Ge}_9\text{-Ge}_9)^{6-}$, (b) $\infty(-\text{Ge}_9-)^{2-}$ und (c) $(\text{Ge}_9=\text{Ge}_9=\text{Ge}_9)^{6-}$ (Farbschema: Ge(pflaumefarben), K(grün)).

Kupplungsprodukte homoatomarer *Zintl*-Anionen der Gruppe 15

Die Clusteranionen E_{14}^{4-} und E_{22}^{4-} ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) sind formal die Produkte oxidativer Kupplungen monomerer Einheiten des Nortricyclan-Käfigs E_7^{3-} bzw. des „Ufosan“-Käfigs E_{11}^{3-} (Abb. 1.8). Die Synthesewege sind jedoch weder intuitiv noch identisch.

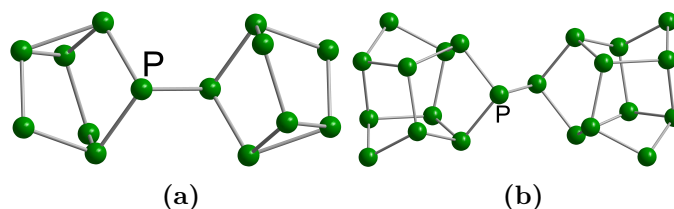


Abbildung 1.8: Molekülstrukturen der Anionen P_{14}^{4-} (a) und P_{22}^{4-} (b), die sich als Produkte oxidativer Kupplungen verstehen lassen (Farbschema: P(grün)).^[143–146]

Für die Darstellung des P_{14}^{4-} -Anions gelingt die oxidative Kupplung zweier E_7^{3-} nicht. Stattdessen wird P_{14}^{4-} während der Reaktionen ausgehend von Lithium mit weißem Phosphor in flüssigem Ammoniak oder Natrium mit rotem Phosphor in *en* gebildet.^[143, 144] P_{22}^{4-} hingegen entsteht erwartungsgemäß bei der oxidativen Kupplung der P_{11}^{3-} -„Ufosane“.^[145, 146]

1.3.3 Derivatisierung homoatomarer *Zintl*-Anionen der Gruppen 14 und 15 an der Clusterperipherie

Aufgrund der negativen Ladung homoatomarer *Zintl*-Anionen liegt zunächst die Vermutung nahe, durch nukleophilen Angriff Substituenten der Form R^+ chemisch an die Cluster binden zu können. Mit dem Hintergrundwissen über Interkonversion, Flexibilität der Clustergerüste und Delokalisation der Ladung über den gesamten Cluster erscheint dieses Unterfangen jedoch als nicht ganz so trivial und erfordert eine Erweiterung der gängigen Konzepte der organischen Chemie zur Addition und Substitution. In der Tat wurden geeignete Wege gefunden, sodass inzwischen viele unterschiedliche Derivate substituierter Clusteranionen bekannt sind.^[37]

Derivatisierung homoatomarer *Zintl*-Anionen der Gruppe 14

Folgende Betrachtungen beziehen sich als Beispiele konkret auf die Derivatisierung der E_9 -Cluster. Die Lösungen der binären Phasen A_4E_9 besitzen stark reduzierende Eigenschaften. Dies erschwert häufig einfache Additionsreaktionen an die *Zintl*-Anionen. Als mögliche Alternativen zur Derivatisierung stehen die Reduktion von $ER_{4-n}X_n$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$; $X = \text{Halogen}$) und die Bildung ligandfreier E-Atome durch das „Ligand-Stripping“,^[147] die Reduktion niedervalenter Moleküle $E^{II}R'$ ($R' = \text{Amyl, Hal}$)^[148–150] oder die Disproportionierung von Elementsubiodiden^[151] zur Verfügung. Die Mechanismen, die zur Bildung dieser Anionen-Derivate führen, sind allerdings noch nicht verstanden. Zugleich sind die in Lösung vorliegenden E_9^{4-} -Anionen starke *Brønstedt*-Basen. Der pK_a -Wert ihrer konjugierten Säuren, zum Beispiel HSn_9^{3-} liegt in der Größenordnung von *en* ($pK_a > 32$). Es treten als Konkurrenz somit Säure-Base-Reaktionen mit dem Lösungsmittel auf.^[152, 153] Gleichzeitig ist jedoch die Protonierung der E_9^{4-} -Anionen die einfachste mögliche Form der Derivatisierung.

Die Reaktion von Ge_9^{4-} mit $SbPh_3$ oder $BiPh_3$ führt zur Bildung von $(Ph_2Sb-Ge_9-SbPh_2)^{2-}$ beziehungsweise $(Ph_2Bi-Ge_9-BiPh_2)^{2-}$ (Abb. 1.9).^[154] Mechanistisch erscheint für dieses Beispiel bisher ein nukleophiler Angriff an den Clusteratomen am wahrscheinlichsten.^[155] Die Untersuchung der Reaktionen legt nahe, dass $PnPh_3$ in Lösung zu $(PnPh_2)^-$ und Ph^- reduziert wird. Im Anschluss erfolgt die Reaktion des Nukleophils $(PnPh_2)^-$ mit dem oxidierten Ge_9^{2-} -Käfig. Andere Substitutionen laufen invers durch einen nukleophilen Angriff des Clusters ab.^[156]

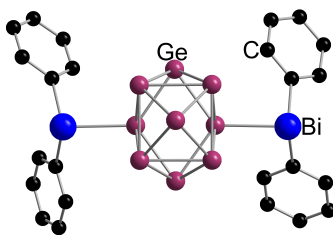


Abbildung 1.9: Mit Organo-Hauptgruppenmetall-Fragmenten substituiertes Ge_9^{4-} -Anion, $(\text{Ph}_2\text{Bi}-\text{Ge}_9-\text{BiPh}_2)^{2-}$ (Farbschema: Ge(pflaumefarben), Bi(blau), C(schwarz)).

In Lösung zeigen die dekorierten Cluster ebenfalls dynamisches Verhalten. *Eichhorn* und Mitarbeiter untersuchten die Clusteranionen $(\text{Sn}_9-^i\text{Pr})^{3-}$ und $(\text{Sn}_9-\text{SnCy}_3)^{3-}$ mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie.^[157] Der SnCy_3 -Ligand wandert offenbar entlang der Oberfläche. Der ^iPr -substituierte Käfig hingegen lagert sich um, sodass es auf diesem Weg zum Wechsel der Substituentenpositionen kommt.

Erst vor kurzem gelang es der Gruppe um *Sevov*, ein dreifach substituiertes $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}^-$ -Anion^[158] (Abb. 1.10a) und schließlich auch mehrere vierfach substituierte erstmalig neutrale Zintl-artige Cluster $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3(\text{SnPh}_3)\}$ (Abb. 1.10b), $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\text{Et}\}$, $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3[\text{Sn}(^n\text{Bu})_3]\}$ sowie $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\text{Tl}\}$ vorzustellen.^[159, 160] Die erhebliche Reduktion der Ladung dieser Cluster machte es erstmals möglich, Zintl-Cluster in wenig polaren oder gänzlich unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich zu machen – $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}^-$ in Acetonitril sowie das ungeladene $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3(\text{SnPh}_3)\}$ in Benzol und *n*-Hexan. Die Entwicklung lässt auf weitere spannende Folgechemie hoffen.

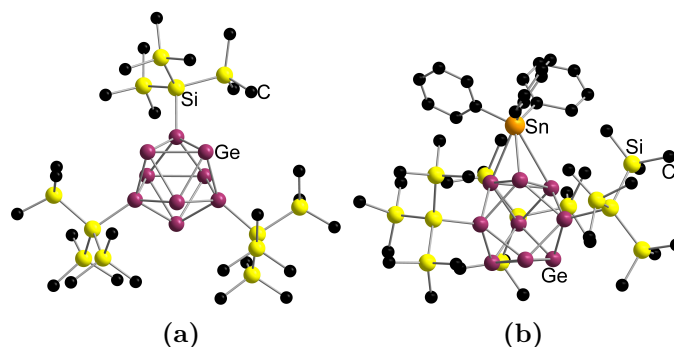


Abbildung 1.10: Dreifach und vierfach substituierte Ge_9^{4-} -Anionen: (a) $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3\}^-$ und (b) $\{\text{Ge}_9[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_3(\text{SnPh}_3)\}$ (Farbschema: Ge(pflaumefarben), Si(gelb), Sn(orangefarben), C(schwarz)).

Vergleicht man die Zahl der Derivate entlang der Gruppe, die aus den E_9^{4-} -Clustern

dargestellt werden können – sowohl der oxidativen Kupplungen als auch der Dekorierungen –, zeigt sich, dass eine Art Bruch zwischen der vierten und fünften Periode existiert. Dieser drückt sich darin aus, dass die Zahl der Derivate der Germaniumatom-Cluster gegenüber den Derivaten seiner schwereren Homologen deutlich größer ist. Der Grund liegt darin zu suchen, dass die Germaniumatom-Käfige in Lösung in unterschiedlichen Oxidationsstufen stabil sind und komplexere Redox-Gleichgewichte vorherrschen.

Derivatisierung homoatomarer *Zintl*-Anionen der Gruppe 15

Ähnlich der Verbindungen der Gruppe 14 unterliegen Polypentelide unterschiedlichen konkurrierenden Gleichgewichten in Lösung. Dies sind zum Beispiel Disproportionierung und Protonierung. Besonders Letztere ist jedoch häufig eine Sackgasse, da Polypentelide äußerst instabil gegenüber Säuren sind. Die Ausnahme bildet die homologe Reihe der protonierten Nortricyclan-Käfige des Phosphors $\text{P}_7^{3-} \xrightarrow{\text{H}^+} (\text{HP}_7)^{2-} \xrightarrow{\text{H}^+} (\text{H}_2\text{P}_7)^{-} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{H}_3\text{P}_7$, in der jedes Element durch sequenzielle Protonierung zugänglich ist: Das $(\text{HP}_7)^{2-}$ -Anion,^[161] zuerst von *Baudler* vorgestellt, zeigt genau wie sein unprotonierter Verwandter P_7^{3-} eine Valenz-Tautomerisierung, die sich bei Raumtemperatur als breites NMR-Signal darstellt.

Die Reaktivität der E_7^{3-} -Anionen beruht auf unterschiedlichen Faktoren. Die drei negativ geladenen Atome besitzen eine hohe Basizität und Nukleophilie, auf der anderen Seite jedoch auch ein erhebliches Reduktionspotenzial. Mit steigender Ordnungszahl der Homologe liegen aufgrund der geringen Überlappung der Atomorbitale immer schwächere Bindungen vor. Die Nukleophilie der geladenen Atome führt zur Reaktion mit entsprechenden Elektrophilen, woraus eine Vielzahl an mono-, di- und trisubstituierten Derivaten hervorgeht. Als Elektrophile wirken hier sowohl organische Moleküle als auch potenzielle Substituenten mit Hauptbeziehungsweise Nebengruppenmetallen. Die Zahl an Derivaten nimmt mit der Zahl möglicher Substituenten am Cluster ebenfalls zu. Für die monosubstituierten Käfige $(\text{RE}_7)^{2-}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{SiMe}_3, \text{CMe}_3, \text{SiMe}(\text{SiMe}_3)_2$) gibt es lediglich für das Element Phosphor eine Handvoll Beispiele.^[162–164] Für die disubstituierten Käfige $(\text{R}_2\text{E}_7)^{-}$ fanden hauptsächlich rein organische Liganden Anwendung ($\text{E} = \text{P}$: $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}, \text{PhCH}_2, \text{EtOC}(\text{O})\text{CH}_2, \text{EtOC}(\text{O})\text{CHMe}, {}^i\text{Pr}, {}^i\text{Bu}$; $\text{E} = \text{As}$: $\text{R} = \text{PhCH}_2$).^[165–167]

Eine weitere Derivatisierung homoatomarer *Zintl*-Anionen stellt die Substitution einiger Käfigatome durch Elemente benachbarter Perioden oder Gruppen dar. Dies führt zu heteroatomaren Vertretern der *Zintl*-Cluster beziehungsweise zu

neutralen Molekülen wie P_4S_3 .^[168] Im Folgenden sollen besonders solche Vertreter hervorgehoben werden, die aus Elementen unterschiedlicher Gruppen bestehen.

1.3.4 Heteroatomare *Zintl*-Anionen

1987 wies *Rudolph* erstmals heteroatomare Zinn-Blei-Cluster der Zusammensetzung $(Sn_{9-x}Pb_x)^{4-}$ ($x = 0 - 9$) NMR-spektroskopisch nach.^[169] Wenig später gelang ihm dies auch für die Elementkombinationen Zinn-Thallium, Zinn-Germanium und Zinn-Tellur.^[170] Er extrahierte hierfür ternäre Phasen, zum Beispiel mit der nominalen Zusammensetzung $NaPbSn$, in *en* und Gegenwart von [2.2.2]Krypt. Dieser Zugangsweg der Extraktion ternärer Phasen eignet sich für die Darstellung zahlreicher heteroatomarer *Zintl*-Cluster. Dies beschränkt sich nicht nur auf heteroatomare Anionen von Elementen einer Gruppe, sondern ermöglicht auch den Zugang zu gemischten Clustern von Elementen unterschiedlicher Gruppen. Die Beispiele für heteroatomare *Zintl*-Anionen sind vielzählig und reichen von kleinen carbonatisosteren^[171–173] – $(TlPn_3)^{5-}$ – über tetraedrische^[174–177] – $(SnSb_4)^{8-}$ –, nortricyclanartige^[178] Anionen – $(SnSb_6)^{4-}$ –, bis hin zu den typischen Neunatom- – $(In_4Bi_5)^{3-}$ – beziehungsweise Zehnatom-Käfigen^[179–183] – $(TlSn_9)^{3-}$ – und im Festkörper sogar darüber hinaus – $(Sn_{12}P_{24})^{36}$.^[184] In ihren Eigenschaften und Folgereaktionen sind die heteroatomaren Vertreter mit Elementen ausschließlich einer Gruppe im Vergleich zu denen verschiedener Gruppen weniger vielseitig und werden mit dem Fokus auf diese Arbeit daher hier nicht weiter behandelt. Verschiedenartigste Arbeiten zu diesem Thema wurden besonders von der Arbeitsgruppe um *Fässler* und *Sevov* durchgeführt.^[185–189] Die heteroatomaren tetraedrischen *Zintl*-Anionen sollen im Folgenden noch einmal näher beleuchtet werden.

Tetraedrische heteroatomare *Zintl*-Anionen mit Elementen der Gruppen 13, 14 und 15

Tabelle 1.3 fasst alle bisher bekannten heteroatomaren tetraedrischen *Zintl*-Anionen, die aus Atomen der Elemente unterschiedlicher Gruppen (13, 14 und 15) bestehen, zusammen. Genau wie die verwandten homoatomaren E_4^{4-} -Anionen der Gruppe 14 (siehe auch Kapitel 1.3.1) sind die meisten (die einzige Ausnahme ist das $(TlBi_3)^{5-}$ -Anion) in Tabelle 1.3 vorgestellten heteroatomaren Vertreter isoelektronisch zu P_4 . Sie tragen jedoch nur die halbe Ladung wie die E_4^{4-} -Cluster, weshalb sie in polaren organischen Lösungsmitteln wie *en*, Pyridin (*py*), Dimethylsulfoxid (*dmsO*), Acetonitril oder *dmf* löslich sind. So ist es bequem möglich,

1 Einleitung

diese tetraedrischen Anionen in Reaktionen mit (Übergangs-)Metallverbindungen zu nutzen, was für die nur in flüssigem Ammoniak löslichen E_4^{4-} -Anionen entsprechend schwierig ist.

Tabelle 1.3: Tetraedrische heteroatomare *Zintl*-Anionen mit Elementen, die aus Atomen der Elemente unterschiedlicher Gruppen (13, 14 und 15) bestehen.

Anion	Gegenion	zugrundeliegen- de Festphase(n)	Extraktion in/durch	Referenzen
$(\text{Sn}_2\text{Sb}_2)^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$	K_8SnSb_4	<i>en</i> /[2.2.2]Krypt	[190]
$(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$	KSnBi	<i>en</i> /[2.2.2]Krypt/	[175, 176, 191]
	$[\text{K}(18\text{-Krone-6})]^+$	$\text{KSn}_2 + \text{K}_3\text{Bi}_2$	$\text{NH}_3/18\text{-Krone-6}$	
$(\text{Pb}_2\text{Sb}_2)^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$	KPbSb	<i>en</i> /[2.2.2]Krypt	[192]
$(\text{Pb}_2\text{Bi}_2)^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$	$\text{K}(\text{Bi}_\text{Pb})_2$	<i>en</i> /[2.2.2]Krypt	[193]
$(\text{GaBi}_3)^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$	$\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$	<i>en</i> /[2.2.2]Krypt	[179]
$(\text{InBi}_3)^{2-}$	$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$	$\text{K}_5\text{In}_2\text{Bi}_4$	<i>en</i> /[2.2.2]Krypt	[179]
	$[\text{Rb}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$	$\text{Rb}_5\text{In}_2\text{Bi}_4$		
$(\text{TlSn}_3)^{5-}$	Na^+	-	-	[194, 195]

1.3.5 *Zintl*-Anionen als Liganden für Übergangsmetallkomplexe

Homoatomare Cluster der Elemente der 14. Gruppe als Liganden

Wie schon bei den klassischen Anionen und den bisher beschriebenen Derivatisierungen ist auch im Falle der Komplexe mit *Zintl*-Anionen der Gruppe 14 der Neunatom-Käfig die vorherrschende Struktureinheit.^[196–200] Den *nido*- E_9 -Käfigen fehlt formal eine Ecke zur vervollständigten *closo*-Struktur. In der Tat wird in vielen Fällen eine η^4 -Koordination der offenen Vierecksfläche an ein Übergangs- oder Hauptgruppenmetallfragment beobachtet. Besonders stabil sind diese Käfige mit Übergangsmetallfragmenten, die zwölf Elektronen zum Cluster beitragen, z.B. $[\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), MR ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, {}^i\text{Pr}, \text{Mes}$), $[\text{NiCO}]$, $[\text{CuPR}_3]^+$ und $[\text{PdPR}_3]^+$.^[155, 201–205] Bei den resultierenden Anionen $[\text{M}(\text{E}_9)\text{R}_x]^{y-}$ handelt es sich entsprechend um den 22-Elektronen-*closo*-Cluster.^[206–208]

Weitere Beispiele, in denen das Übergangsmetallfragment auch eine andere Ecke des zweifach überkappten quadratischen Antiprismas einnehmen kann, sind ebenso bekannt.^[209, 210] Abbildung 1.11 veranschaulicht Beispiele solcher *closo*-Cluster.

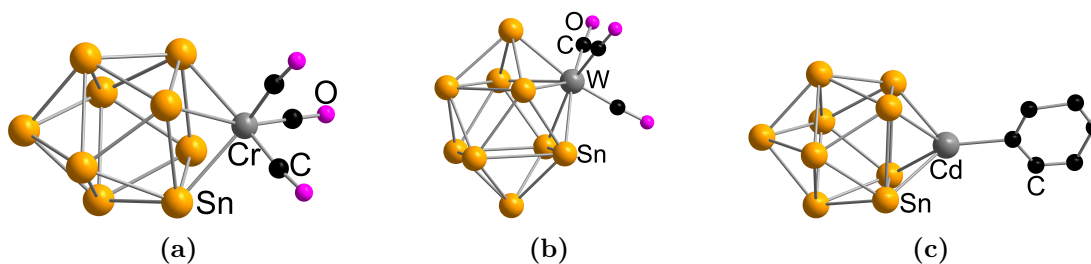


Abbildung 1.11: Beispiele für Komplexe mit Neunatom-Käfigen als Liganden in unterschiedlichen Koordinationsmodi: (a) $[\text{Cr}(\eta^4\text{-Sn}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$, (b) $[\text{W}(\eta^5\text{-Sn}_9)(\text{CO})_3]^{4-}$ und (c) $[\text{Cd}(\eta^4\text{-Sn}_9)(\text{Ph})]^{4-}$ (Farbschema: Sn(orange), Cr/W/Cd(grau), C(schwarz), O(pink)).

In den meisten Fällen ist jedoch der Mechanismus zur Bildung solch schwer vorhersagbarer Spezies nicht nachgewiesen. In wenigen Ausnahmefällen konnten Zwischenstufen bei der Synthese neuer Verbindungen abgefangen werden. Bei der Umsetzung von K_4Sn_9 mit $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ in Gegenwart von [2.2.2]Krypt in *en* wurde der $[\text{Ir}(\eta^4\text{-Sn}_9)(\text{cod})]^{3-}$ -Komplex in Form eines zweifach überkappten quadratischen Antiprismas erhalten.^[211, 212] Die Kristalle dieser Verbindung wurden erneut in *en* gelöst und bei erhöhter Temperatur mit Triphenylphosphan oder 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) zur Reaktion gebracht. Über diesen Oxidationsprozess wurde das Stannaspheren-Anion $[\text{Ir@Sn}_{12}]^{3-}$ als endohedrales/intermetalloider Cluster erhalten (Abb. 1.12).

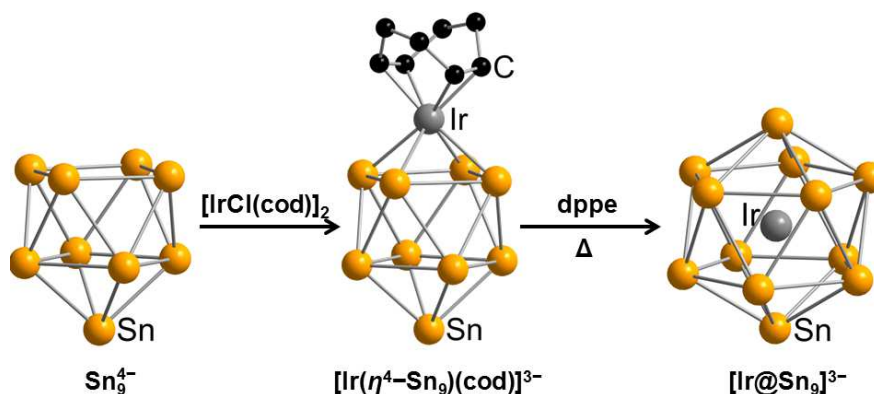


Abbildung 1.12: Vor- und Zwischenstufe zur Bildung des intermetalloiden Clusters $[\text{Ir@Sn}_{12}]^{3-}$ (Farbschema: Sn(orange), Ir(grau), C(schwarz)).

Homoatomare Cluster der Elemente der Gruppe 15 als Liganden

Es gibt deutlich mehr metallorganische Komplexe mit Cluster(-anionen) der Gruppe 15 als mit solchen der Gruppe 14. Die meisten Derivate wurden mit dem E_7^{3-} -

1 Einleitung

Anion synthetisiert. Es sind η^1 - (Zwei-Elektronendonor), η^2 - (Vier-Elektronendonor) und η^4 -Koordinationsmodifikationen (Sechs-Elektronendonor) bekannt (Abb. 1.13).

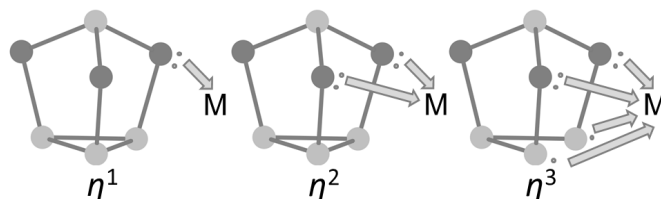


Abbildung 1.13: Mögliche Koordinationsmodi von E_7^{3-} , formal negativ geladene Atome sind in dunkelgrau dargestellt.

Je nach Koordinationsmodus bleibt das Nortricyclan-Gerüst erhalten, es werden Bindungen gebrochen oder das Gerüst lagert sich um.

Abbildung 1.14 verdeutlicht unterschiedliche Modi an den Beispielen von $[Zn(\eta^2-P_7)_2]^{4-}$ und $[Ni(\eta^4-P_7)(CO)]^{3-}$, die aus der jeweiligen Reaktion von P_7^{3-} und $ZnPh_2$ beziehungsweise $[Ni(CO)_2(PPh_3)_2]$ entstehen.^[213, 214]

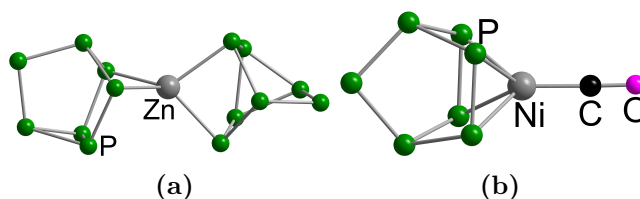


Abbildung 1.14: Beispiele für Komplexe des P_7 Nortricyclan-Gerüsts mit unterschiedlichen Koordinationsmodifikationen: (a) $[Zn(\eta^2-P_7)_2]^{4-}$ und (b) $[Ni(\eta^4-P_7)(CO)]^{3-}$ (Farbschema: P(grün), Zn/Ni(grau), C(schwarz), O(pink)).

Heteroatomare *Zintl*-Anionen als Liganden

Die bereits in Kapitel 1.3.5 besprochenen E_7^{3-} -Cluster stellen gute Liganden dar. Bisher sind lösliche heteroatomare *Zintl*-Anionen gleicher Gerüstgeometrie in Lösung noch nicht bekannt. *F. Lips* gelang es jedoch, mit der Phase K_8SnSb_4 ^[177] und Diphenylzink in *en* das hoch geladene heteroatomare Anion $(Sn_2Sb_6)^{5-}$ in einem Komplex mit zwei $ZnPh^+$ -Fragmenten zu überführen: $[ZnPh-\eta^2Sn_2Sb_5\eta^2-ZnPh]^{3-}$ (Abb. 1.15).^[190]

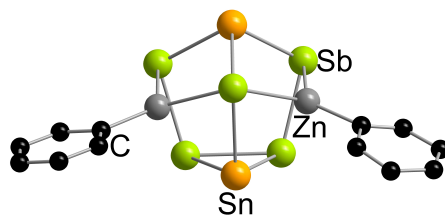


Abbildung 1.15: Ligandstabilisiertes $[\text{ZnPh-}\eta^2\text{Sn}_2\text{Sb}_5\eta^2\text{-ZnPh}]^{3-}$ -Anion.

1.4 Endohedrale und intermetalloide Cluster

Wie alle käfigartigen Strukturen gelangen die klassischen *Zintl*-Anionen mit zunehmender Größe an eine Grenze, die, einmal überschritten, dazu führt, dass entsprechend große Käfige kollabieren und/oder fragmentieren beziehungsweise sich gar nicht erst bilden. Die magische Grenze für *Zintl*-Anionen der Gruppe 14 liegt aktuell bei E_{10}^{2-} (siehe auch Kapitel 1.3.1). Diesem Umstand kann Abhilfe geschaffen werden, indem das Innere dieser Käfige formal mit einzelnen Atomen oder Molekülen gefüllt wird. So entstehen endohedrale *Zintl*-Anionen – sogenannte intermetalloide Cluster.^[215]

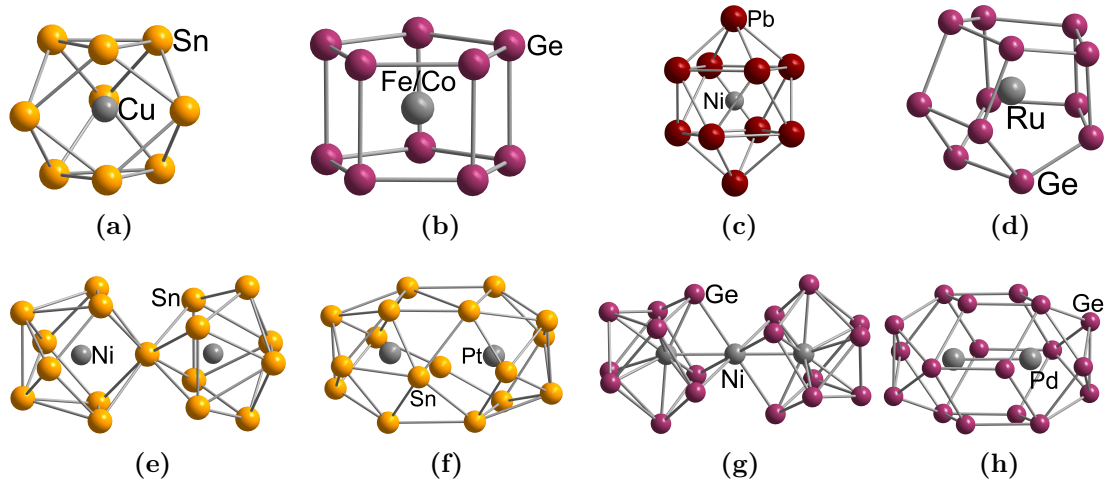
Der Begriff „endohedraler Komplex“ wird in der Literatur besonders häufig im Zusammenhang mit gefüllten Fullerenen verwendet, für die das Stabilitätsproblem jedoch nicht in gleicher Form besteht.^[216, 217] Bei diesen Verbindungen befinden sich zum Beispiel ein einzelnes Lanthanoid-Atom oder mehrere davon in einem Käfig, der lediglich aus Kohlenstoffatomen aufgebaut ist. In Anlehnung daran werden inzwischen Moleküle, in denen ein oder wenige Atome in einem *Zintl*-Anion eingeschlossen sind, als endohedrale Cluster bezeichnet.^[215, 218] Das Attribut „intermetalloid“ stellt zusätzlich eine Verbindung zu den von *Schnöckel* bearbeiteten, allerdings homoatomaren „metalloiden Clustern“ der Gruppe 13 her.^[219] In den Strukturen befinden sich (Halb)Metallatome in sehr hohen Koordinationszahlen und mit reiner Metallatom-Nachbarschaft, was an die Situation in Metallen beziehungsweise intermetallischen Phasen, chemisch homogene Verbindungen aus zwei oder mehr Metallen mit kovalenten oder ionischen Bindungsanteilen, erinnert.

1.4.1 Intermetalloide Cluster mit Atomen von Elementen der Gruppe 14

Tabelle 1.4 zeigt die in den letzten Jahren aus Lösung isolierten, ligandfreien endohedralen Clusteranionen mit Atomen von Elementen der Gruppe 14. In Abbildung 1.16 sind diese Moleküle abgebildet. Die Zahl der endohedralen Anionen ist mit Einbeziehung der substituierten Cluster noch deutlich größer als hier dargestellt. Weitere Informationen, besonders im Zusammenhang mit ligandenstabilisierten Clusteranionen, sind der Literatur zu entnehmen.^[37] Alle in Tabelle 1.4 genannten Cluster entstehen aus der Reaktion eines homoatomaren *Zintl*-Anions (zumeist E_9^{4-}) mit einem Übergangsmetallkomplex. Die Übergangsmetallatome streifen während der Reaktion ihre vorherigen, zumeist organischen, Liganden ab.

Tabelle 1.4: Endohedrale Cluster der Zusammensetzung $[M_x@E_y]^{z-}$ mit Atomen von Elementen der Gruppe 14.

$E_y \rightarrow$ $M \downarrow$	E_9	E_{10}	E_{12}	E_{17}	E_{18}
Fe		$[Fe@Ge_{10}]^{3- [220]}$			
Ru			$[Ru@Ge_{12}]^{3- [51]}$		
Co		$[Co@Ge_{10}]^{3- [221]}$			
Ir			$[Ir@Sn_{12}]^{3- [212]}$		
Ni	$[Ni@Ge_9]^{3- [201, 222]}$	$[Ni@Pb_{10}]^{2- [223]}$	$[Ni@Pb_{12}]^{2- [224]}$	$[Ni_2@Sn_{17}]^{4- [225]}$	$[Ni_3@Ge_{18}]^{4- [222]}$
Pd			$[Pd@Pb_{12}]^{2- [224]}$		$[Pd_2@Ge_{18}]^{4- [226]}$
					$[Pd_2@Sn_{18}]^{4- [227, 228]}$
Pt			$[Pt@Pb_{12}]^{2- [229]}$	$[Pt_2@Sn_{17}]^{4- [152]}$	
Cu	$[Cu@Sn_9]^{3- [230]}$ $[Cu@Pb_9]^{3- [230]}$				

**Abbildung 1.16:** Beispiele für intermetalloide Cluster, deren polyedrische Hülle aus Tetrelatomen gebildet wird: (a) $[Cu@Sn_9]^{3-}$, (b) $[Fe/Co@Ge_{10}]^{3-}$, (c) $[Ni@Pb_{10}]^{2-}$, (d) $[Ru@Ge_{12}]^{3-}$, (e) $[Ni_2@Sn_{17}]^{4-}$, (f) $[Pt_2@Sn_{17}]^{4-}$, (g) $[Ni_3@Ge_{18}]^{4-}$ und (h) $[Pd_2@Ge_{18}]^{4-}$ (Farbschema: Sn(orangefarben), Ge(pflaumefarben), Pb(dunkelrot), Cu/Fe/Co/Ni/Ru/Pt/Pd(grau)).

Die kleinsten endohedralen Anionen sind $[Ni@Ge_9]^{3- [201, 222]}$ und $[Cu@E_9]^{3- [230]}$ (mit $E = Sn, Pb$, Abb. 1.16a). Wie schon die leeren E_9^{4-} -Cluster zeigen die endohedralen Vertreter auf der NMR-Skala bei Raumtemperatur dynamisches Verhalten. Die Bildung endohedraler Cluster ist prinzipiell auf zwei Arten denkbar. Zum einen könnten die klassischen *Zintl*-Anionen, die als Edukte eingesetzt werden, komplett fragmentieren und sich neu um die Übergangsmetallatome bzw. -ionen anordnen. Zum anderen könnte die Bildung schrittweise über mehrere Zwischenstufen erfolgen.^[37, 205, 212, 227, 228] Bei sehr niedrigen Temperaturen (um $-70\text{ }^\circ\text{C}$) wurde

beobachtet, dass die Anionen nicht zerfallen sondern im η^4 -Koordinationsmodus an den ansonsten unverzerrten Übergangsmetallkomplex koordinieren. Wird die Temperatur auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, erfolgt ein Ligandenaustausch, wobei ein weiterer homoatomarer Cluster an das Übergangsmetall koordiniert. Die Reaktion kann hier stoppen oder es erfolgt eine Wanderung des Übergangsmetallatoms ins Innere der Cluster. Auf der anderen Seite ist es jetzt auch möglich, durch die Wahl der Bedingungen, besonders von Temperatur und Lösungsmittel, oder durch Zugabe weiterer Reaktionspartner größere endohedrale Cluster zu bilden. Die Entstehung der größeren Clusteranionen (E_{10} - E_{17}) lässt sich daher schwerer erklären, zumal alle Synthesen analog von den K_4E_9 -Phasen ausgehen. Eine Analyse der Nebenprodukte der Reaktionen, besonders der ehemaligen Komplexliganden, zeigt jedoch, dass komplizierte Redoxprozesse eine Rolle spielen.^[212, 224, 229] Die elektronische Situation der oben genannten endohedralen Cluster lässt sich wiederum mit den WM-Regeln beschreiben.

Die Sonderstellung des Germaniums, die bisher in allen Derivaten der homoatomaren *Zintl*-Anionen beobachtet werden konnte, spiegelt sich auch hier wider. Germanium hat im Vergleich zu seinen schwereren Homologen eine breitgefächerte Chemie mit einigen Besonderheiten. Die bekannten $[\text{M}@\text{Ge}_{10}]^{3-}$ -^[220, 221] und $[\text{Ru}@\text{Ge}_{12}]^{3-}$ -Cluster^[51] (Abb. 1.16b und 1.16d) sind strukturell deutlich von denen der schweren Homologe verschieden.

1.4.2 Intermetallische und intermetalloide Cluster mit Atomen von Elementen der Gruppe 15

Wie bei allen anderen zuvor besprochenen Themenkomplexen ist auch die Zahl der hetero(halb-)metallischen Clusteranionen mit Atomen von Elementen der Gruppe 15 vielfältiger als die der Tetrele und lässt sich nicht tabellarisch erfassen. Das erste intermetalloid-ähnliche System ist das von *von Schnering* dargestellte $[\text{NbAs}_8]^{3-}$ -Anion. Formal wird in diesem ein Nb(V)-Kation von einem dem S_8 analogen As_8^{8-} -Ring koordiniert (Abb. 1.17).^[231] Verwandte Komplexe sind auch mit anderen Metallen (Cr^{VI} , Mo^{VI}) und Gruppe 15-Elementen (Sb) bekannt.^[232–235]

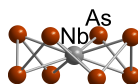


Abbildung 1.17: Intermetallisches $[\text{NbAs}_8]^{3-}$ -Clusteranion (Farschema: As(braun), Nb(grau)).

Am häufigsten werden intermetallische Cluster mit den Nortricyclan-Käfigen der Pentele (E_7^{3-}) beobachtet. Die große Ähnlichkeit zu den in Kapitel 1.3.5 vorgestellten Komplexen ist an dieser Stelle markant. Beispiele sind $[(As_7)Sn(As_7)]^{4-}$, $[(P_7)Cu_2(P_7)]^{4-}$, $[(P_7)Zn(P_7)]^{4-}$ und $[(As_7)Pd_2(As_7)]^{4-}$ (Abb. 1.18).^[146, 213, 236]

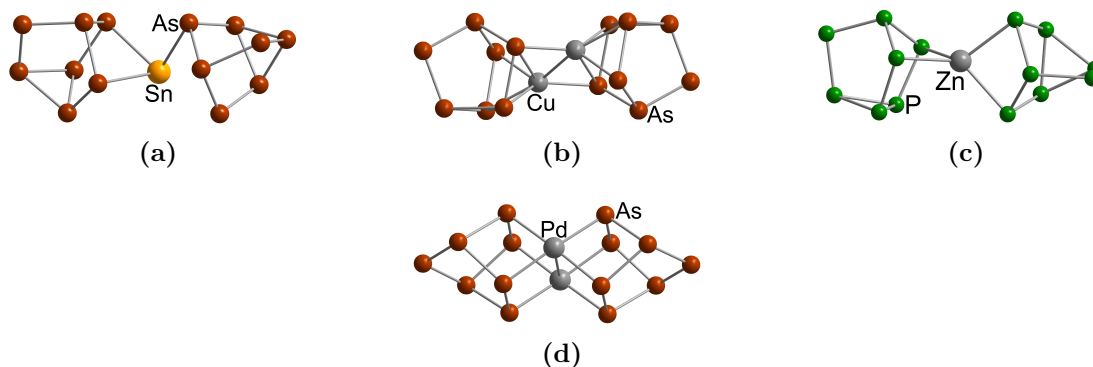


Abbildung 1.18: Beispiele für intermetallische Komplexe unter Beteiligung von Pentelatomen: (a) $[(As_7)Sn(As_7)]^{4-}$, (b) $[(P_7)Cu_2(P_7)]^{4-}$, (c) $[(P_7)Zn(P_7)]^{4-}$ und (d) $[(As_7)Pd_2(As_7)]^{4-}$ (Farbschema: As(braun), Sn(orangefarben), Cu/Zn/Pd(grau), P(grün)).

Durch Umlagerung oder Fragmentierung der Nortricyclan-Käfige sind auch größere intermetalloide Cluster zugänglich. Den größten und zugleich ungewöhnlichsten intermetalloiden Cluster stellten *Eichhorn* und Mitarbeiter dar. Das zwiebelartige $[As@Ni_{12}@As_{20}]^{3-}$ -Anion besteht aus einem zentralen Arsenatom, welches von zwölf Nickelatomen ikosaedrisch umgeben ist, die ihrerseits wieder von einem As_{20} -Pentagondodekaeder umhüllt werden (Abb. 1.19).^[237]

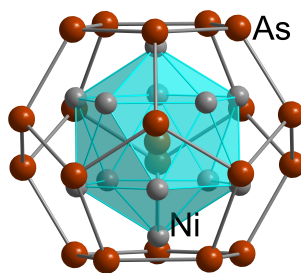


Abbildung 1.19: Zwiebelartiges $[As@Ni_{12}@As_{20}]^{3-}$ -Clusteranion (Farbschema: As(braun), Ni(grau)).

Wie in Kapitel 1.3.1 beschrieben, waren von Bismut bisher keine polyzyklischen Anionen bekannt. Die bekannten Anionen beschränken sich auf Bi_2^{2-} , Bi_4^{2-} und

1 Einleitung

Bi_4^{6-} .^[110–113, 238] Mit diesen lassen sich jedoch umso effizienter intermetalloide Cluster bilden, da sie hierfür keinen Bindungsbruch eingehen müssen. Das deltaedrische $[\text{Zn}@\text{Zn}_8\text{Bi}_4@\text{Bi}_7]^{5-}$ -Anion ist ein Zink-zentrierter endohedraler Cluster, der von einem verzerrten (Zn_8Bi_4) -Ikosaeder und sieben überdachenden Bismutatomen gebildet wird (Abb. 1.20).^[127] Die für einen *closo*-Käfig notwendigen 50 Gerüstelektronen setzen sich wie folgt zusammen: Das Ikosaeder besitzt 36 Elektronen ($\text{Zn}(2) \cdot 8 + \text{Bi}(5) \cdot 4$). Hinzu werden zwei Elektronen des eingeschlossenen Zinkatoms und fünf Elektronen der negativen Ladung addiert. Die sieben als Ein-Elektronen-Donoren fungierenden überkappenden Bismutatome komplettieren die Zahl der Elektronen des Cluster auf 50.

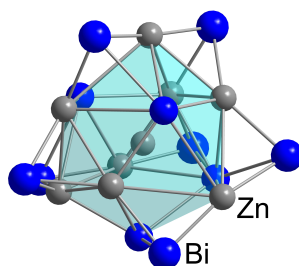


Abbildung 1.20: $[\text{Zn}@\text{Zn}_8\text{Bi}_4@\text{Bi}_7]^{5-}$ -Clusteranion (Farbschema: Bi(blau), Zn(grau)).

Besonders das letzte Beispiel zeigt, dass die Beschreibung von Bindungssituation und Geometrie der intermetalloiden Cluster mit Elementen der Pentele äußerst kompliziert sein kann.^[127] Der stattfindende Übergang zwischen lokalisierter kovalenter Bindung und delokalisierte Mehrzentren-Bindung ist hier als Grund anzuführen. In allen bisher vorgestellten endohedralen und intermetalloiden Clustern bestand das Clustergerüst aus lediglich einem Hauptgruppenmetall und wurde nur in wenigen Fällen auch durch Nebengruppenmetallatome gebildet. Die Form des Gerüsts ließ zumeist auf die eingesetzten Edukt-*Zintl*-Anionen schließen.

Die Komplexität erhöht sich weiter, wenn intermetalloide Cluster aus einem Gemisch von Atomen unterschiedlicher Hauptgruppen bestehen und ternäre beziehungsweise multinäre intermetalloide Cluster gebildet werden: Wie den obigen Ausführungen zu entnehmen war, haben die intermetallischen oder intermetalloiden Cluster mit Atomen der Tetrelelemente oder mit Atomen der Pentelelemente nicht viel gemeinsam. Eine Mischung führt demnach zu dem Dilemma, einer Richtung den Vorrang geben zu müssen oder aber dazu, verschiedene Strukturmerkmale in einem Clusteranion zu vereinen.

1.4.3 Ternäre und multinäre intermetalloide Cluster

In der Arbeitsgruppe *Dehnen* werden seit rund fünf Jahren kleine, zumeist tetraedrische heteroatomare *Zintl*-Anionen des Typs $(\text{Tt}_2\text{Pn}_2)^{2-}$ ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$; siehe auch Kapitel 1.3.4) zur Synthese intermetallischer und intermetalloider Cluster eingesetzt. Durch die Kombination beider Hauptgruppen unterliegen die gebildeten multinären intermetalloiden Cluster dem Spannungsfeld zwischen elektronischen Eigenschaften und bevorzugten Gerüstgeometrien der unterschiedlichen, verwendeten Gruppen/Elemente. Diese konkurrieren, wie zuvor erwähnt, miteinander um den Einfluss auf Geometrie und elektronische Struktur des Clusters. Abbildung 1.21 zeigt alle Strukturmodelle der bisher in der Arbeitsgruppe *Dehnen* dargestellten Clusteranionen.^[193, 239–245]

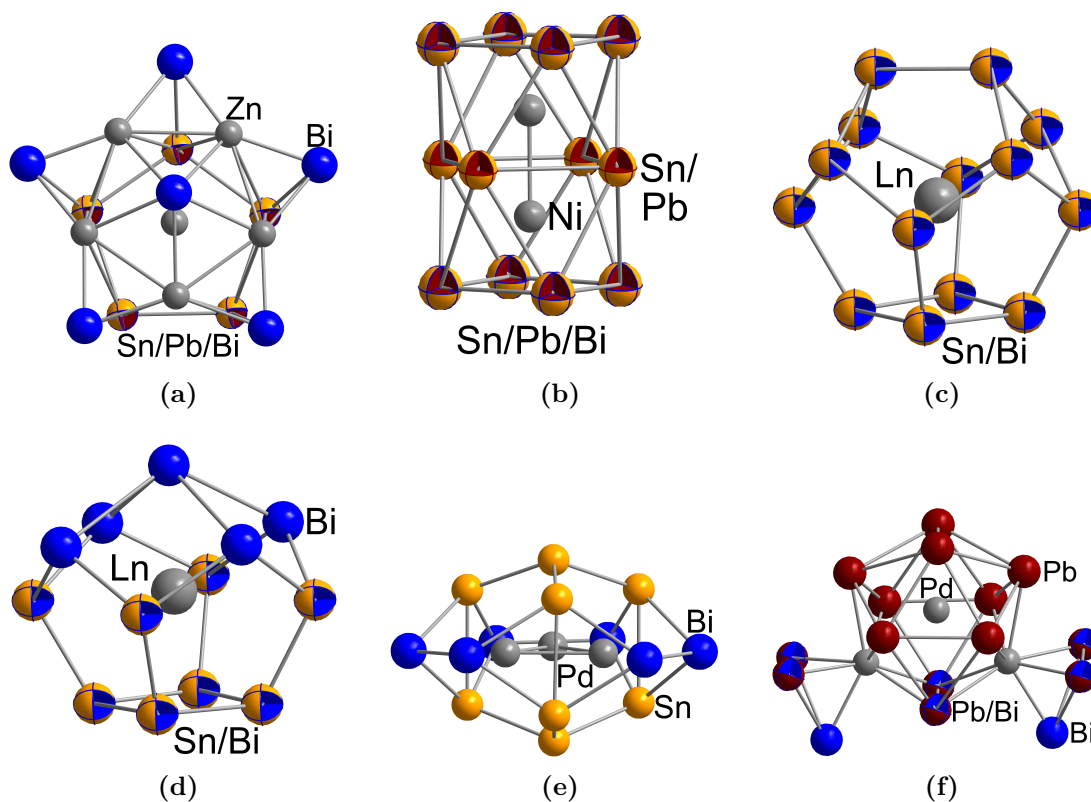


Abbildung 1.21: Beispiele für multinäre intermetalloide Cluster, deren Gerüst unter Beteiligung von Tetrel- und Pentelatomen gebildet wird: (a) $[\text{Zn}@\text{Zn}_5\text{Bi}_2\text{Tt}_3@\text{Bi}_5]^{4-}$ ^[193, 239], (b) $[\text{Ni}_2@\text{Tt}_7\text{Bi}_5]^{3-}$ ^[193, 240], (c) $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$ / $[\text{Ln}@\text{Sn}_7\text{Bi}_7]^{4-}$ ^[241, 243], (d) $[\text{Ln}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ ^[243], (e) $[\text{Pd}_3@\text{Sn}_8\text{Bi}_6]^{4-}$ ^[242] und (f) $[\text{Pd}@\text{Pd}_2\text{Pb}_{10}\text{Bi}_6]^{4-}$ ^[244]. Fehlgeordnete Atome sind als Oktanden dargestellt (Farbschema: Bi(blau), Sn(orangefarben), Pb(dunkelrot), Zn/Ni/Ln/Pd(grau)).

1 Einleitung

Das ternäre intermetalloide $[\text{Zn}@\text{Zn}_5\text{Tt}_3\text{Bi}_3@\text{Bi}_5]^{4-}$ -Anion ^[193, 239] (mit $\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$; Abb. 1.21a) ist ein mit dem *closo*-Käfig $[\text{Zn}@\text{Zn}_8\text{Bi}_4@\text{Bi}_7]^{5-}$ ^[127] strukturell verwandter *nido*-Cluster. Das Grundpolyeder ist hier ebenfalls das Ikosaeder. Eine im unteren Fünfring auftretende Rotationsfehlordnung der Hauptgruppenatome Zinn und Bismut zieht sich wie ein roter Faden als intrinsisches Problem durch die Thematik der multinären intermetalloiden Cluster.

Das in der Reaktion zu $[\text{Ni}_2@\text{Tt}_7\text{Bi}_5]^{3-}$ (mit $\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$)^[193, 240] führende Ni^0 , welches als $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ -Edukt eingesetzt wurde, ist isoelektronisch zum Zn^{2+} in ZnPh_2 . Die Gerüststruktur des 12-Atom-Käfigs $[\text{Ni}_2@\text{Tt}_7\text{Bi}_5]^{3-}$ ist im Vergleich zum $[\text{Zn}@\text{Zn}_5\text{Tt}_3\text{Bi}_3@\text{Bi}_5]^{4-}$ jedoch nicht ikosaedrisch. $[\text{Ni}_2@\text{Tt}_7\text{Bi}_5]^{3-}$ kann vielmehr als Cluster mit zwei über eine Vierecksfläche verknüpfte tetragonalen Antiprismen mit Ni-Ni-Hantel im Schwerpunkt des Käfigs beschrieben werden.

Die intermetalloiden Anionen $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$, $[\text{Ln}@\text{Sn}_7\text{Bi}_7]^{4-}$ und $[\text{Ln}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ (Abb. 1.21c und 1.21d) werden durch die Reaktion von $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})]$ (1,2,3,4-Tetraamethylcyclopentadienyl (Cp^{Me_4}), $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}$) und $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]-(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)\cdot\text{en}$ in *en* gebildet.^[241, 243] Der 14-Atom-Käfig ist ein Enneaeder aus neun nicht-deltaedrischen Flächen. Drei Vierecksflächen sind über drei Hanteln im „Äquator“ des Clusters verknüpft. Die beiden Halbkugeln werden von jeweils einem Atom überdacht und zugleich mit jeweils drei Fünfecken vervollständigt. Vorstellbar ist die Struktur auch als dreifache an den äquatorialen Positionen gekappte trigonale Bipyramide (Punktgruppe D_{3h}). Die geometrische und elektronische Struktur lässt sich sehr einfach mittels ZKB-Konzept erklären, da es einem hypothetischen Enneaeder aus 14 Pentelatomen gleicht. Die $[\text{Ln}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ -Clusteranionen sind strukturell mit ihren 14-Atom-Pendants verwandt. Der Ersatz einer äquatorialen Hantel des 14-Atom-Käfigs durch ein einzelnes Atom führt zum 13-Atom-Enneaeder mit C_{4v} -Symmetrie. Unerwartet ist der Umstand, dass beide Enneaeder koexistieren. Die zusätzliche rotatorische Fehlordnung dieser in erster Ordnung kugelförmigen Cluster im kristallinen Festkörper erschwert die kristallografische Charakterisierung.

Neben der Möglichkeit, einzelne Atome ohne direkte Bindung zu den Gerüstatomen in heteroatomare *Zintl*-Anionengerüste aufzunehmen, gelingt auch der Einschluss kleiner Übergangsmetallcluster. In $[\text{Pd}_3@\text{Sn}_8\text{Bi}_6]^{4-}$ ist ein Palladium-Dreiring wiederum in einen 14-Atom-Käfig integriert.^[242] Die Struktur dieses Käfigs unterscheidet sich aber deutlich vom Enneaeder der $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$ - und $[\text{Ln}@\text{Sn}_7\text{Bi}_7]^{4-}$ -Anionen. Infolge der weniger isotropen, oblaten Clusterform sind die einzelnen Positionen ausgeordnet, so dass es nicht zu Mischbesetzungen unter-

schiedlicher Atome auf den Clusterpositionen kommt. Wegen der diskotischen Abflachung entsteht je eine zusätzliche Bindung in den ehemaligen Vierecken, die äquatorial angeordnet waren. Die sechs an diesen neuen Bindungen beteiligten Zinn-Atome sind nun jeweils vierbindig. Das vor kurzem vorgestellte $[\text{Pd}@\text{Pd}_2\text{Pb}_{10}\text{Bi}_6]^{4-}$ -Anion stellt ein Pd-zentriertes $(\text{Pd}_2(\text{Pb}/\text{Bi})_{10})$ -Ikosaeder mit zwei seitlich angelagerten Hauptgruppenelement-Dreiecken dar.^[244] Das Ikosaeder besitzt eine ähnliche Topologie wie die bekannten $[\text{M}@\text{E}_{12}]^{x-}$ -Anionen (vgl. Kapitel 1.4.1). Erstaunlicherweise lässt sich im Vergleich der Reaktionen der beiden Elementkombinationen Blei-Bismut und Zinn-Bismut festhalten, dass die mit Blei-Bismut gebildeten Cluster eine höhere Stabilität oder zumindest eine größere Neigung zur Kristallisation besitzen. Die Ausbeuten der Blei-Bismut-Cluster übersteigen die der Zinn-Bismut-Cluster zum Teil um ein Vielfaches.

1.5 Eigene Vorarbeiten aus der Diplomarbeit

In meiner Diplomarbeit^[246, 247] konnte ich in einer Reaktion von K_8SnSb_4 ,^[177] $[\text{2.2.2}]\text{Krypt}$ und $[\text{La}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ in einem Gemisch aus *en* und Toluol (*tol*) folgende Verbindung darstellen: $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{Krypt})]_3[\text{La}@\text{Sb}_8\text{Sn}_6] \cdot 2 \text{ tol}$ (**1**). Der Verbindung wird hier eine eigenständige Nummer gegeben, da auch während der Promotion Folgeexperimente an ihr durchgeführt wurden. Abbildung 1.22 zeigt das in dieser Verbindung **1** enthaltene Clusteranion $[\text{La}@\text{Sb}_8\text{Sn}_6]^{3-}$.

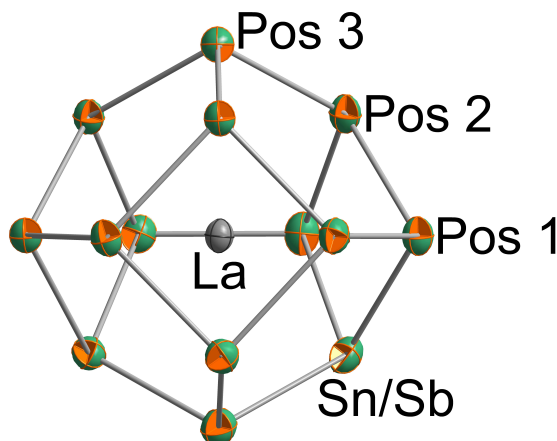


Abbildung 1.22: Molekülstruktur des Clusteranions $[\text{La}@\text{Sb}_8\text{Sn}_6]^{3-}$ mit thermischen Auslenkungsparametern (50% Wahrscheinlichkeit, Farbschema: Sb/Sn(grün-orangefarben), La(grau), Darstellung der Sb/Sn-Atome weist auf rotatorische Fehlordnung hin).

1 Einleitung

Das Gerüst des $[\text{La}@\text{Sb}_8\text{Sn}_6]^{3-}$ -Anions in **1** ist ebenfalls ein 14-Atom-Enneaeder, der ein endohedrales Lanthanion umschließt. Dieses Enneaeder wurde schon in Kapitel 1.4.3 für die intermetalloiden Cluster $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$ und $[\text{Ln}@\text{Sn}_7\text{Bi}_7]^{4-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) beschrieben.^[241, 243, 245]

Eine Unterscheidung zwischen Zinn- und Antimonatomen mittels der Einkristallstrukturanalyse war aufgrund der benachbarten Ordnungszahl der Elemente Zinn und Antimon nicht möglich. Eine Kombination unterschiedlichster Analysemethoden, namentlich energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), NMR, DFT und Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS) führte zur Aufklärung. EDX und ESI-MS ließen auf das genaue Verhältnis von Zinn zu Antimon (6 zu 8) schließen. Nach der Bestimmung des exakten Atomverhältnisses ließ sich auch die elektronische Struktur ohne großen Aufwand nach dem ZKB-Konzept erklären.

DFT-Rechnungen ermöglichten die Bestimmung der relativen Stabilitäten der Besetzungsisomere. Hierbei zeigte sich, dass eine Vermeidung von direkten Zinn-Zinn-Kontakten das Anion stabilisiert. Dies ist intuitiv leicht verständlich, da eine Häufung von Zinnatomen, die in diesem Anion formal einfach negativ geladen sind, zu einer Ladungsakkumulation führen und damit den Cluster destabilisieren würde.^[248]

Der Bildungsmechanismus konnte mittels ESI-MS- und NMR-Studien nicht geklärt werden. Da die Kristallisation des Clusters mehrere Wochen in Anspruch nimmt, ist NMR dafür keine geeignete Methode. Bei der Untersuchung der Reaktionslösungen konnte im ^{119}Sn -NMR jedoch ein Signal bei $\delta = 1672$ ppm detektiert werden. Da das gleiche Signal in einer Lösung des reinen Eduktes auftaucht, handelt es sich hierbei vermutlich um die reagierende Spezies. Aufgrund der vorangegangenen Untersuchungen zum $[\text{ZnPh}-\eta^2\text{Sn}_2\text{Sb}_5\eta^2-\text{ZnPh}]^{3-}$ -Anion^[190] kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um das binäre Anion $(\text{Sn}_2\text{Sb}_2)^{2-}$ handelt.

ESI-MS der Reaktionslösungen ist aufgrund der ausgedehnten Kristallisationszeit ebenfalls keine aussagekräftige Methode zur Aufklärung des Bildungsweges. Außerdem besteht keine direkte Korrelation zwischen Spezies in Lösung und Spezies in Gasphase, womit die Aussagekraft von ESI-MS-Studien zum Beweis eines Mechanismus nicht groß ist.

Gleichzeitig erwies sich das Anion $[\text{La}@\text{Sb}_8\text{Sn}_6]^{3-}$ in **1** jedoch unerwarteterweise als relativ stabil in Lösung. Dies führte zu der Idee, ^{119}Sn -NMR-Studien an der fertig gebildeten Verbindung **1** durchzuführen, was im Diskussionsteil der vorlie-

genden Arbeit behandelt werden wird (Kapitel 3.2.1).

1.6 Zusammenfassung

Das Kapitel 1.3 zeigt die bunte Vielfalt an heterometallischen Komplexen, die durch die Reaktionen von homoatomaren *Zintl*-Anionen mit Elektrophilen, Nukleophilen und Übergangs- beziehungsweise Hauptgruppenmetallverbindungen erhalten werden können. Darauf aufbauend konnten auch intermetallische und intermetalloide Cluster dargestellt werden (Kapitel 1.4). Die erst seit kurzem zur Synthese intermetalloider Cluster verwendeten heteroatomaren Gruppe-14-Gruppe-15-*Zintl*-Anionen erweitern, aufgrund der Konkurrenz unterschiedlicher Eigenschaften zur Bildung von Bindungen der Atome der Elemente dieser Gruppen, das Produktspektrum um bisher nicht bekannte Topologien. In den Reaktivitäten der Edukt-*Zintl*-Anionen lassen sich folgende Trends erkennen:

In der Gruppe 14 erfolgt ein Bruch zwischen der 4. und 5. Periode. Präferieren die schweren Homologe ausschließlich Deltaeder und leiden ihre Cluster unter geringer Stabilität, sind mit dem leichteren Germanium auch nicht-deltaedrische Polyeder und durch seine Redoxchemie verschiedenste Derivate zugänglich. Die Elemente der Gruppe 15 neigen zur Ausbildung polyzyklischer Strukturen, wobei die Fähigkeit zur Bildung dieser großen Gebilde in der Gruppe von oben nach unten zugunsten kleiner Ringe oder gar nur Fragmenten deutlich nachlässt.

Bei der Verwendung eines Gemisches von Elementen der Gruppe 14 und Gruppe 15 kommt es immer zur Ausbildung neuer Gerüstgeometrien. Lässt sich die elektronische und geometrische Struktur der homoatomaren Anionen noch mit den WM-Regeln (Gruppe 14) oder dem ZKB-Konzept (Gruppe 15) erklären, sind die komplexeren Strukturen zumeist nur mittels quantenchemischer Rechnungen analysierbar. Je größer die Strukturen werden, desto häufiger sind sie zumindest in erster Näherung kugelartige Gebilde. In ihren Strukturen drückt sich diese Besonderheit in rotatorischer Fehlordnung sowie Koexistenz aus.

Allgemein bleibt festzuhalten, dass eine Vorhersage der Produkte bei oben vorgestellten Reaktionen bisher nur in Fällen möglich war, die fast analoge Bedingungen bereits bekannter Synthesen besitzen, selbst wenn auch hier gelegentliche Überraschungen nicht ausbleiben.

Von einer konkreten Planung hin zur gezielten Synthese oder gar Anwendung dieser spannenden Teilchen ist man noch weit entfernt. Diesem Umstand soll die hier vorliegende Dissertation, zumindest im Bereich der Reaktionen mit binären *Zintl*-Anionen als Edukten, Abhilfe schaffen und ein wenig Licht in die tief dunkel gefärbten Lösungen bringen. Der Zugang zu Anionen geringerer Ladungen und damit einhergehend besserer Löslichkeit wurde eröffnet.

2 Zielsetzung und Motivation

In allen bisherigen Arbeiten zum Thema *Zintl*-Anionen wurden in der Arbeitsgruppe *Dehnen* Edukte folgenden Typs verwendet: $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2(\text{Tt}_2\text{Bi}_2) \cdot en$ (mit $\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$).^[193, 239–244]

1. Die Synthese der Verbindungen mit den ternären intermetalloiden Clusteranionen $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$, $[\text{Ln}@\text{Sn}_7\text{Bi}_7]^{4-}$ und $[\text{Ln}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) erfolgte bisher nur mit käuflich erwerbbaaren Lanthanoid-Komplexen des Typs $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$. Dabei wurden längst nicht alle Lanthanoide zur Reaktion gebracht, da die Zahl kommerziell erhältlicher und geeigneter Lanthanoid-Komplexe begrenzt ist. Es sollte daher eine Synthesevorschrift für diese Art von Komplexen $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ gefunden werden, um auch alle anderen Lanthanoide für Reaktionen zugänglich zu machen.
2. Weiterhin kam die Frage auf, ob die intermetalloiden Cluster $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$, $[\text{Ln}@\text{Sn}_7\text{Bi}_7]^{4-}$ und $[\text{Ln}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) auch mit anderen Lanthanoidatomen dargestellt werden können und welchen Einfluss der Austausch (Verwendung von Blei anstatt von Zinn) des Gruppe 14 Elements haben könnte.
3. Wie in Kapitel 1.3.4 dargestellt, gibt es weitere zu P_4 isoelektronische und isostrukturelle heteroatomare Anionen – etwa $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}$). Ziel der Arbeit war es weiterhin, zu überprüfen, ob sich diese Anionen auch für die Bildung intermetalloider Clusteranionen eignen, ob sich die gebildeten Strukturen von denen bekannter Cluster unterscheiden und ob die Verbindungen andere physikalisch-chemische Eigenschaften besitzen.
4. Weiterhin ließen die Protokolle erkennen, dass die bisher verwendeten Reaktionsbedingungen zwar sehr erfolgreich, aber auch recht einseitig waren. Daher sollten die Reaktionsparameter, insbesondere die Lösungsmittel, variiert werden.
5. Möglicherweise eignen sich auch die Bedingungen für die den Anionen isoelektronischen P_4 -Aktivierungsreaktionen für diese *Zintl*-Anionen und eröffnen eine neue Produktpalette beziehungsweise eine andere Möglichkeit zur Derivatisierung. Abbildung 2.1 fasst die Ziele noch einmal grafisch zusammen.

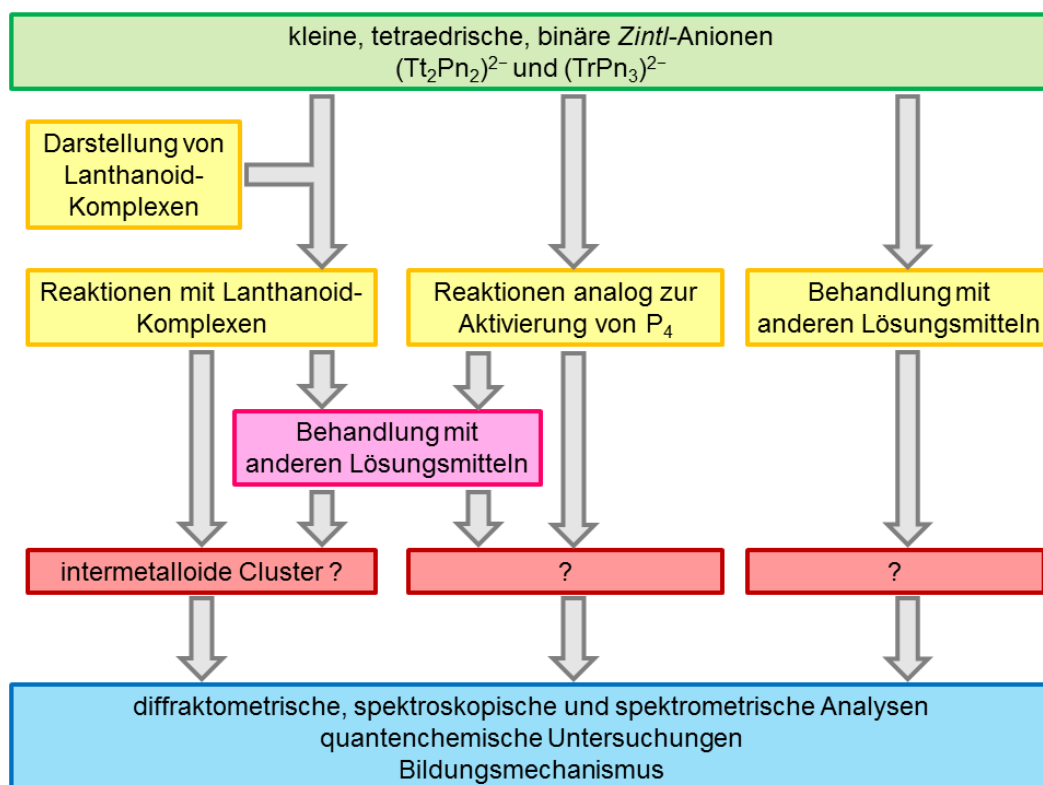


Abbildung 2.1: Geplante Untersuchungen zur Chemie binärer tetraedrischer *Zintl*-Anionen.

3 Diskussion

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in wissenschaftlichen Fachjournals veröffentlicht. Die publizierten Verbindungen sind von mir selbst oder aber unter meiner Anleitung sowohl konzeptionell erarbeitet, präparativ dargestellt als auch analysiert worden. Einzelne Reaktionen und einzelne Studien wurden von *F. Müller*, *A. R. Eulenstein*, *A. Laser* (Bachelor-Studenten) sowie von *X. Li* und *M. Hermann* (Studenten in Forschungspraktika) unter meiner Anleitung durchgeführt. Kooperationsarbeiten wurden zum Teil mit Kollegen des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt: *R. Ababei* (Synthese), *R. Riedel*, *M. Marsch*, *W. Massa* und *K. Harms* (Einkristallstrukturanalyse), *X. Xie*, *G. Thiele* und *C. Mischke* (NMR-Spektroskopie), *I. Kuzu* (Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)-Spektroskopie) sowie *J. Bamberger* und *U. Linne* (Massenspektrometrie). Externe Kooperationen wurden unterhalten mit: *P. Pollak* und *F. Weigend* (quantenchemische Studien) vom Karlsruher Institut für Technologie, *R. Clérac* (Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)) der Universität Bordeaux und der Région Aquitaine und *R. Conrad* (Gaschromatografie-Massenspektrometrie (GC-MS)) vom MPI für Terrestrische Mikrobiologie. Die Publikationen wurden, insofern ich als Erstautor genannt bin, ebenfalls federführend von mir und *S. Dehnen* verfasst. Daher finden sich Teile oder ganze Abschnitte dieser Veröffentlichungen in der Diskussion in zumeist leicht veränderter Form wieder.

Die Diskussion ist in mehrere Abschnitte entsprechend der angesprochenen Aufgaben gegliedert (Kapitel 2). Zu Beginn werden die Ergebnisse der Synthese von Lanthanoid-Komplexen beschrieben. Es folgen die Studien zu Umsetzungen von $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ - und $(\text{Pb}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Anionen mit Lanthanoid-Komplexen. Im Anschluss werden Ergebnisse der Reaktionen isoelektronischer Anionen des Typs $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ mit Lanthanoid-Komplexen erläutert. Als letzter Punkt wird der Einfluss unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und Additive auf die Reaktionen von binären *Zintl*-Anionen mit Nukleophilen und Elektrophilen vorgestellt.

3.1 Darstellung von Lanthanoid-Komplexen

Bisher wurden in den Reaktionen zur Bildung von Verbindungen mit intermetalloiden Lanthanoid-Clusteranionen in der Gruppe *Dehnen* binäre *Zintl*-Anionen des Typs $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ und Cyclopentadienyl (*Cp*)-Komplexe der Lanthanoide (Ln) verwendet.^[241, 243, 245] Diese Komplexe wurden alle käuflich erworben. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die Ln^{3+} -*Cp*-Komplexe (*Cp*, Isopropylcyclopentadienyl (Cp^{iPr}) und Cp^{Me_4}), die alle in einer Reinheit $\geq 97\%$ zu akzeptablen Preisen zu erhalten waren oder sind.

Tabelle 3.1: Übersicht über kommerziell erhältliche Ln^{3+} -*Cp*-Komplexe.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<i>Cp</i>	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓		✓	✓	✓	✓	
Cp^{iPr}	✓		✓	✓				✓			✓			
Cp^{Me_4}	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓						

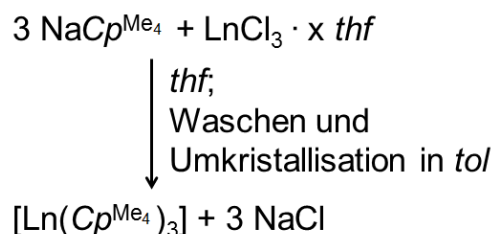
Je nach *Cp*-Substituent sind unterschiedliche Komplexe zugänglich. Der sterisch am wenigsten anspruchsvolle unsubstituierte *Cp*-Ligand bildet mit fast allen Lanthanoid-(III)-Ionen entsprechende $[\text{Ln}(\text{Cp})_3]$ -Komplexe. Eine Ausnahme bildet das Promethium, dessen Komplexe vermutlich aufgrund seiner Radioaktivität nicht angeboten werden. Eu^{3+} -Komplexe werden möglicherweise wegen der hohen Kosten für das Europium als teuerstes Seltenerdmetall oder aufgrund dessen Redoxchemie – im Gegensatz zu den meisten anderen Ln-Metallen in zwei Oxidationsstufen als Eu^{2+} und Eu^{3+} zugänglich – nicht großtechnisch hergestellt. Gleiches gilt vermutlich für Dysprosium – ebenfalls sehr teuer sowie als Dy^{3+} und Dy^{4+} redoxchemisch aktiv. Warum jedoch Lu^{3+} -Komplexe nicht vertrieben werden, ist nicht plausibel, liegt aber möglicherweise an der zu geringen Nachfrage aufgrund fehlender Anwendungsgebiete.

Auch von den sterisch anspruchsvolleren Cp^{iPr} - und Cp^{Me_4} -Liganden sind mit Ausnahme von $[\text{Eu}(Cp^{\text{Me}_4})_3]$ für die genannten Elemente keine Komplexe bekannt. Der Cp^{Me_4} -Ligand ist sterisch so anspruchsvoll, dass das Europiumion stark genug abgeschirmt ist und somit schlechter unerwünschte Redoxreaktionen eingehen kann. Aufgrund seines sterischen Anspruch gelingt es scheinbar jedoch nicht, Komplexe der schwereren und damit kleineren Lanthanoidionen (Ionenradien $\text{Ln}^{3+} \leq \text{Dy}^{3+}$) großindustriell rentabel darzustellen. Gleiches gilt auch für Cp^{iPr} .

Auffälligerweise werden keine Komplexe von Ln^{3+} -Ionen mit 1,2,3,4,5-Pentame-

thylcyclopentadienyl (Cp^*)-Liganden angeboten, obwohl Cp^* im Vergleich zu allen anderen Cp -Derivaten am zweithäufigsten als Komplexligand eingesetzt wird. Der sterische Anspruch dieses Liganden ist für die Ln^{3+} -Ionen vermutlich zu groß.

Die Produktion aller Lanthanoid-Cyclopentadienyl-Komplexe wurde bei einigen Händlern heruntergefahren, sodass von vielen Verbindungen nur noch Restmengen verfügbar sind. Dies gilt besonders für die $[Ln(Cp^{Me_4})_3]$ -Komplexe. Hierbei handelt es sich aber ausgerechnet um die einzigen Komplexe, mit denen bisher intermetalloide Cluster dargestellt werden konnten (die Diskussion dieser Tatsache wird im Verlauf der Arbeit, in Kapitel 3.3.3, erfolgen). Aus diesem Grund wurde ein effizienter synthesechemischer Zugang zur Darstellung dieser am häufigsten verwendeten Komplexe gesucht. In der Literatur gibt es mehrere Vorschriften zur Darstellung unterschiedlicher $[Ln(Cp^{Me_4})_3]$ -Komplexe ($Ln = La, Nd, Sm, Tb, Ho, Tm, Lu$).^[249, 250] Ausgehend von $NaCp^{Me_4}$ und $LnCl_3 \cdot x\ thf$ (Tetrahydrofuran (thf)) werden die Produkte in einer einstufigen Reaktion nach Waschen und Umkristallisation in moderaten Ausbeuten von 30-60% erhalten (Schema 3.1).



Schema 3.1: -

Komplexen.]Syntheseprotokoll zur Darstellung von $[Ln(Cp^{Me_4})_3]$ -Komplexen.

Das in den Synthesen verwendete $NaCp^{Me_4}$ ließ sich jedoch nicht herstellen, sodass das entsprechende Kaliumsalz des Cp^{Me_4} -Anions verwendet wurde. In einer sonst fast identischen Reaktion (siehe Kapitel 3.3.3 und 6.2.2) konnte in Ausbeuten von rund 35% der $[Sm(Cp^{Me_4})_3]$ -Komplex in Form roter Kristalle erhalten werden. Die Kristalle wurde mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Die Bedeutung des synthesechemischen Zugangs zu exakt diesem Komplex wird im Verlauf dieser Arbeit (Kapitel 3.3.3) noch deutlich werden.

Es wurde weiterhin ein Versuch unternommen, den $[Dy(Cp^{Me_4})_3]$ -Komplex zugänglich zu machen. Hier konnte allerdings nicht endgültig geklärt werden, ob die Synthese gelang. Nach Umkristallisation wurde in Ausbeuten von ebenfalls rund 30% ein gelbes Pulver erhalten. Das Pulver entzieht sich der genauen Strukturanalyse.

3 Diskussion

Massenspektrometrische Untersuchungen mittels Elektronenstoß-Ionisation-Massenspektrometrie (EI-MS) und NMR-Spektroskopie waren wenig aussagekräftig, da das Molekül nicht unzersetzt in die Gasphase transferiert werden konnte und die chemischen Verschiebungen bei Lanthanoid-Komplexen nur eine geringe Aussagekraft haben. Untersuchungen mit FT-IR konnten noch nicht durchgeführt werden. Daher wurde die vermeintliche Verbindung $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ ohne weitere Charakterisierung weiter umgesetzt.

3.2 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Tetrel-Pentel

3.2.1 Elementkombination Lanthanoid-Zinn-Antimon

Die ersten Untersuchungen zu einer *pseudo*-homoatomaren Elementkombination, bei der die beteiligten Hauptgruppenelemente im Periodensystem benachbart, somit „Tt⁻“ und Pn⁰ gesamt-isoelektronisch sind, erfolgten in der vorangegangenen Diplomarbeit (Kapitel 1.5). Die bei den Studien isolierte Verbindung **1** sollte im Rahmen der Dissertation nun noch NMR-spektroskopisch untersucht werden. Hierfür wurden Einkristalle in *dmf*_{D7} gelöst und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren bei einer spektroskopischen Breite von -2000 - 2000 ppm aufgenommen.

Die frisch gelösten Kristalle zeigen im NMR-Spektrum ein recht breites Signal bei $\delta = 171$ ppm (Signalbreite 15 ppm). Dieses Signal verschwindet nach neun Wochen gänzlich. Dafür bildet sich das Signal des Eduktes (Sn₂Sb₂)²⁻, welches schon in der Reaktionslösung beobachtet wurde, zurück ($\delta = 1673$ ppm, Signalbreite 4 ppm). Das Signal, welches direkt nach Auflösen der Kristalle aufgenommen wurde, scheint zum Produktanion [La@Sb₈Sn₆]³⁻ in **1** zu gehören. Die ungewöhnlich große Signalbreite kann bedeuten, dass alle drei Clusterpositionen, auf denen sich Zinnatome befinden, überlagern, da sie eine ähnliche Verschiebung besitzen. Aufgrund der in erster Näherung hohen Symmetrie des Anions [La@Sb₈Sn₆]³⁻ (*D*_{3h}) ist dies sogar wahrscheinlich. Gleichzeitig kann dieser Umstand auf ein flexibles Verhalten des Clusters in Lösung hinweisen, der schon bei den homoatomaren *Zintl*-Anionen beobachtet wurde (siehe Kapitel 1.2.2). Möglich ist jedoch auch, dass die benachbarten Antimonatome eine Signalverarbeitung verursachen.

Die vermeintliche Flexibilität des Clusteranions zeigt sich wiederum im Abbau desselben. Auf längere Zeit ist das Anion nicht stabil und zersetzt sich in sein Edukt (Sn₂Sb₂)²⁻. Stark polare Lösungsmittel zerlegen den intermetalloiden Cluster in seine Einzelteile. Dies erklärt, warum zur Bildung und Kristallisation das unpolare Lösungsmittel Toluol notwendig ist. Kann der Cluster auch in im Vergleich zu *en* unpolareneren Lösungsmitteln aufgelöst werden, zum Beispiel Acetonitril, Pyridin oder Ethern, besteht die Möglichkeit, ihn stabil in Lösung zu halten.

Mit der Darstellung von **1** konnte gezeigt werden, dass die einfache Substitution von Bismut gegen Antimon zu einer Ausdifferenzierung der Clustergerüste führt. In den Verbindungen mit den intermetalloiden Anionen [Ln@Sn₇Bi₇]⁴⁻ und

$[\text{Ln}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) wurde grundsätzlich die Koexistenz des 13-Atom- und des 14-Atom-Käfigs beobachtet. Im hier vorliegenden Fall ist nur das 14-Atom-Clustergerüst existent. Aller Voraussicht nach ist, bedingt durch den kleineren Kovalenzradius des Antimons gegenüber Bismut, der 13-Atom-Cluster zur Aufnahme des La^{3+} -Ion zu klein. Der Umstand der Fehlordnung konnte jedoch in diesem Falle nicht korrigiert werden. Da es in der Elementkombination Lanthan-Zinn-Antimon nicht zur Ausbildung und Koexistenz von 13- und 14-Atom-Cluster kam, wurde das Themengebiet vorerst nicht weiter untersucht, waren doch im Falle von Lanthanoid-Zinn-Bismut Koexistenzen vorhanden.

3.2.2 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Blei-Bismut

Der folgende Abschnitt befasst sich mit den Arbeiten zur Darstellung intermetalloider Clusteranionen der Zusammensetzung Lanthanoid-Blei-Bismut.^[245] Die Arbeiten wurden präparativ zum überwiegenden Teil von *R. Ababei* durchgeführt und durch Zusammenarbeit mit *F. Weigend* und *P. Pollak*, *W. Massa*, *X. Xie* und *R. Clérac* ergänzt.

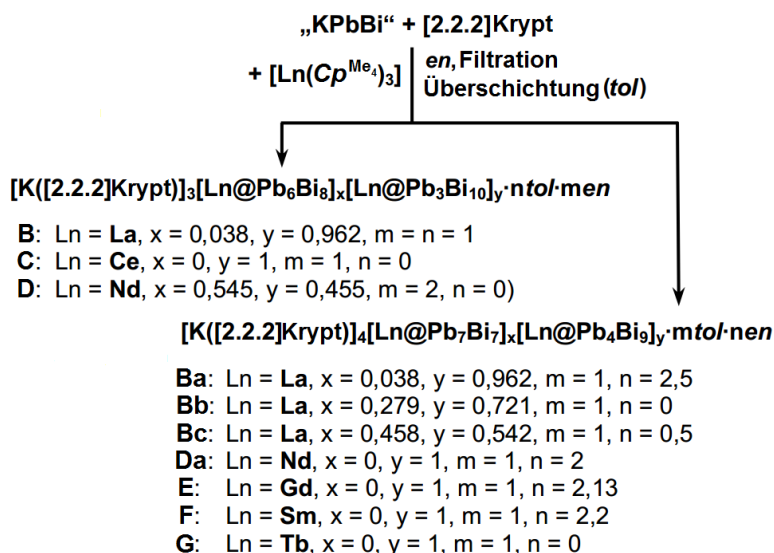
Ihr Projekt verlief als Kooperation parallel zu meiner Doktorarbeit. Damit fand ein ständiger, sich gegenseitig anregender Austausch statt. Die wechselseitige wissenschaftliche Befruchtung führte zum tieferen Verständnis der Vorgänge in den Reaktionslösungen. Die Ergebnisse dieser Studie gliedern sich aufgrund der Verzahnung beider Themen sehr gut in die Diskussion der vorliegenden Arbeit mit ein. Aus diesem Grunde werden die Ergebnisse der Zusammenarbeit mit in diese Dissertation aufgenommen. Die Verbindungen finden sich allerdings nicht im Verbindungsverzeichnis wieder, sondern werden hier mit den fettgedruckten lateinischen Buchstaben (**A**, **B**,...) bezeichnet.

Mit der Substitution von Zinnatomen durch Bleiatome konnte *R. Ababei* bereits ein neues binäres *Zintl*-Anion vorstellen, welches sich ohne Weiteres in die Bibliothek der in der Arbeitsgruppe *Dehnen* verwendeten Edukte aufnehmen ließ. Das zu den Arbeiten von *F. Lips* isoelektronische und *pseudo*-homoatomare (Pb^-/Bi) Anion $(\text{Pb}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ wurde in der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2(\text{Pb}_2\text{Bi}_2) \cdot en$ (**A**) erhalten.^[193] Der Einsatz der Verbindung **A** in Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen erwies sich als besonders geeignet. Die Kristallisationsbereitschaft der Produkt-Clusteranionen war ausgesprochen hoch und die Produkte selbst wiederum gut löslich und ausreichend stabil.^[193, 244] Damit konnten weitere Experimente,

3.2 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Tetrel-Pentel

zum Beispiel ausführliche ESI-MS- oder NMR-Untersuchungen, durchgeführt werden.

Die Verbindung **A** sollte nun ebenfalls mit allen bekannten Lanthanoid-Komplexen des Typs $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Tb}$) zur Reaktion gebracht werden, um die Zahl der intermetalloiden Lanthanoid-Hauptgruppenmetall-Cluster weiter zu erhöhen und so die Korrelation zwischen Lanthanoid-Ionenradius und Clustergröße untersuchen zu können. Mit dem bereits etablierten Syntheseprotokoll (Schema 3.2) konnte eine Reihe neuer Verbindungen in Form schwarzer Blöcke erhalten werden: $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Ln}@\text{Pb}_6\text{Bi}_8]_x[\text{Ln}@\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}]_y \cdot m \text{ tol} \cdot n \text{ en}$ (**B**, **C**, **D**) und $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Ln}@\text{Pb}_7\text{Bi}_7]_x[\text{Ln}@\text{Pb}_4\text{Bi}_9]_y \cdot m \text{ tol} \cdot n \text{ en}$ (**Ba**, **Bb**, **Bc**, **Da**, **F**, **G**). In Schema 3.2 sind die genauen Zusammensetzungen der Verbindungen angegeben.



Schema 3.2: Syntheseprotokoll zur Darstellung intermetalloider Lanthanoid-Blei-Bismut-Cluster. Die Verbindungen **B** und **Ba-Bc** sowie die Verbindungen **D** und **Da** kristallisieren nebeneinander und können nur durch Selektion per Hand voneinander getrennt werden.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Reaktionen von Lanthanoid-Komplexen $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) mit dem binären Anion $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ ^[243] bestehen die hier erhaltenen Salze entweder aus x $[\text{La}@\text{Pb}_6\text{Bi}_8]^{3-}$ -Anionen (14-Atom-Käfig) und y $[\text{La}@\text{Pb}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ -Anionen (13-Atom-Käfig, $x \geq 0, y \leq 1$), einer neuen Gruppe-14-Gruppe-15-Stöchiometrie, oder aus x $[\text{La}@\text{Pb}_7\text{Bi}_7]^{4-}$ -Anionen (14-Atom-Käfig) und y $[\text{La}@\text{Pb}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ -Anionen (13-Atom-Käfig, $x \geq 0, y \leq 1$), mit dem bekannten

Verhältnis der beteiligten Atome der beiden Hauptgruppen.

Die Verwendung unterschiedlichster Charakterisierungsmethoden – ESI-MS, ^{139}La -NMR, magnetische Messungen, Einkristallstrukturanalyse und quantenchemische Rechnungen – erlaubte einen tieferen Einblick in Struktur und Dynamik dieser neuen Clusteranionen.

$[\text{Ln}@\text{Pb}_m\text{Bi}_n]^{q-}$ – massenspektrometrische Studien

Alle Verbindungen (**B-G**) wurden als frisch angesetzte Lösungen des gesamten Feststoff-Produkts in *dmf* mittel ESI-MS untersucht. Damit konnten detaillierte Informationen über die genaue Zusammensetzung des Bulk-Materials erhalten werden. Abbildung 3.1 zeigt die Ausschnitte der ESI-MS-Spektren, in denen sich die Massenpeaks der Anionen der Verbindungen (**B-G**) befinden.

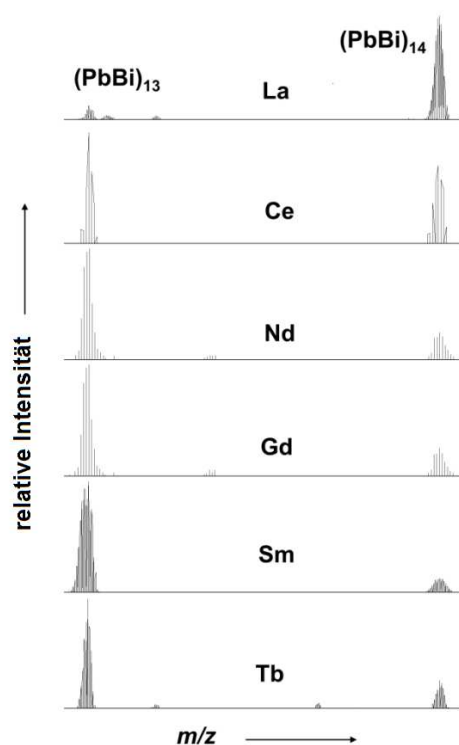


Abbildung 3.1: Ausschnitte aus den Spektren der hoch aufgelösten ESI-MS-Messungen der Verbindungen **B-G** im Bereich der Massenpeaks (Anion-[K([2.2.2]Krypt)]-Komplex). Spektrenaufnahme direkt nach Auflösen der festen Verbindungen in *dmf*. Die Intensität der Spektren wurde zwecks besserer Vergleichbarkeit aufeinander abgestimmt.

Die resultierenden Blei-Bismut-Verhältnisse korrelieren mit der Gesamtladung der

Clusterhülle: Pb:Bi = 6:8 oder 3:10 (für **B-D** entsprechend der Gesamtladung 3−) und Pb:Bi = 7:7 oder 4:9 (für **Ba, Bc, Da, E-G** entsprechend der Gesamtladung 4−). Die Frage nach der bevorzugten Clustergröße scheint mit dem Radius des interstitiellen Lanthanoidions zu korrelieren: Während die größeren Lanthanoide zumeist ein recht ausgeglichenes Verhältnis der 13- und 14-Atom-Käfige zeigen, präferieren die kleineren das 13-Atom-Enneaeder. Die Durchmesser (Durchschnittswerte mit oder ohne Subtraktion der Hauptgruppenmetallradien) der Käfigmoleküle betragen 3,48 Å oder 7,06 Å im 14-Atom-Cluster (**B** und **D**) und 3,00 Å beziehungsweise 6,60 Å im 13-Atom-Cluster (**B-G**). Die Größenvarianz ist, aufgrund der annähernd gleichen Atomradien von Blei und Bismut, über alle Verbindungen hinweg somit sehr klein.^[251] Dies lässt den Lanthanoidionen im übertragenen Sinne die Wahl, sich für eine der beiden Cluster-Topologien zu „entscheiden“. Die analogen Lanthanoid-Zinn-Bismut-Cluster^[243] kristallisieren im Verhältnis (14:13) 0,89:0,11 (La^{3+}) und 0,43:0,67 (Ce^{3+}) und zeigen somit den gleichen Trend.

Die ESI-MS-Spektren der Verbindungen **B-G** konnten das Verhältnis der beiden Clustertypen im Festkörper nur stellenweise reproduzieren (Diskussion im Verlauf). Obwohl die 13- und 14-Atom-Käfige sowohl für die Elementkombination Zinn-Bismut als auch für Blei-Bismut groß genug sind, um alle Ln^{3+} -Ionen einzuschließen, scheint der 13-Atom-Käfig in den Einkristallen präferiert zu sein. Der Unterschied im Verhältnis der beiden Enneaeder zwischen (ein-)kristallinem Feststoff und Bulk-Material zeigte sich auch schon in den Studien von *F. Lips*.^[243] Die recht kleinen Ausbeuten ließen im Fall der Ln/Sn/Bi-Verbindungen jedoch kaum Spielraum für weitergehende Untersuchungen.

[Ln@Pb_mBi_n]^{q−} – kernresonanzmagnetische Studien

Das Isotop ^{139}La besitzt einen NMR-aktiven Kern. Die hinreichend hohe Ausbeute der Verbindung **B** ermöglichte es, selbige mittels NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Das ^{139}La -NMR-Spektrum der Verbindung **B** wurde als Lösung von **B** in *en* bei 300 K und 333 K bei einer spektrochemischen Breite −900 - 900 ppm aufgenommen. Während im 300 K-Spektrum keine Signale auftraten, konnten im 333 K-Spektrum ein breites Signal bei −380 ppm und ein zweites, schmaleres Signal bei −330 ppm detektiert werden (Abb. 3.2).

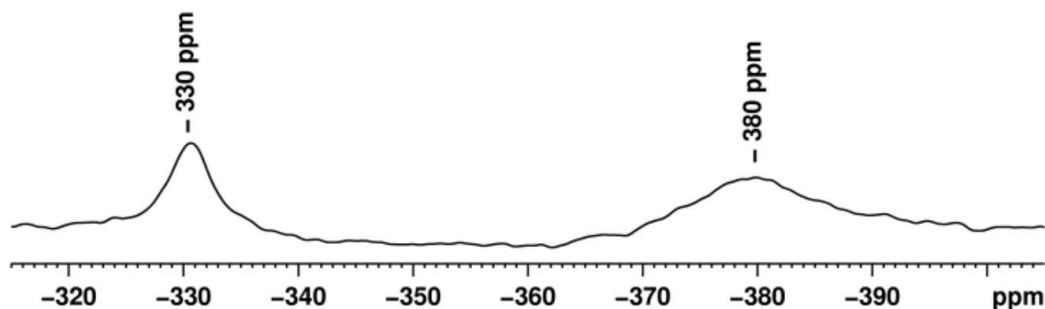


Abbildung 3.2: ^{139}La -NMR-Spektrum einer Lösung der Verbindung **B** in *en* bei 333 K.

Das breitere Signal bei höherem Feld kann dem weniger symmetrischen 13-Atom-Cluster und das schmalere Signal bei tieferem Feld dem höher symmetrischen 14-Atom-Cluster zugeordnet werden. Diese Schlussfolgerung lässt sich erhärten mit dem Argument einer stärkeren elektronischen Wechselwirkung des Lanthanions mit den Atomen des 13-Atom-Käfigs.

Ähnliche ^{139}La -NMR-Verschiebungen und Signalbreiten wurden bereits in den Metallfullerenen $[\text{La}_2@\text{C}_{72}]$ (niedersymmetrisch, $-575,6$ ppm) und $[\text{La}_2@\text{C}_{80}]$ (höhersymmetrisch, -400 ppm) bei 333,7 K detektiert.^[252, 253]

Die kleinere absolute Verschiebung und die kleinere Differenz zwischen den für die beiden Anionen der Verbindung **B** gemessenen Werten deutet darauf hin, dass die Interaktion des Lanthanions mit der Clusterhülle geringer ausfällt als bei den erwähnten Metallfullerenen. Die Ergebnisse der NMR-Studie und der magnetischen Messung von **B** ($-3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$) bestätigen weiterhin die Oxidationsstufe des diamagnetischen La^{3+} -Ions und erleichtern die formelle Ladungszuordnung in der Clusterhülle.

Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen B-G

Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über die Daten der Einkristallstrukturanalyse der Verbindungen **B-G**. Beim Vergleich der Verbindungen **B-G** zeigt sich, dass hier im Gegensatz zu den Lanthanoid-Zinn-Bismut-Clustern^[243] erstmals auch einkristalline Verbindungen strukturell analysiert werden konnten, deren Anionen ein anderes Tt:Pn-Verhältnis (6:8 und 3:10) aufweisen und die lediglich dreifach negativ geladen sind.

3.2 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Tetrel-Pentel

Tabelle 3.2: Kristallografische Daten der Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen B-G.

Verbindung	B	C	D	Ba	Bb
Pb:Bi	4:9, 7:7	3:10	3:10, 6:8	3:10, 6:8	4:9, 7:7
Summenformel	$C_{63}H_{124}N_8O_{18}$ $K_3Bi_{10,03}Pb_{3,01}La$	$C_{63}H_{124}N_8O_{18}$ $K_3Bi_{10}Pb_3Ce$	$C_{68}H_{124}N_6O_{18}$ $K_3Bi_{8,91}Pb_{4,64}Nd$	$C_{84}H_{172}N_{13}O_{24}$ $K_4Bi_{9,04}Pb_{4,00}La$	$C_{79}H_{152}N_8O_{24}$ $K_4Bi_{8,44}Pb_{4,84}La$
Molare Masse / g/mol	4256,59	4250,49	4397,60	4761,58	4659,72
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$	$P2_1/m$	$P2_1/n$	$P-1$	$P2_1/c$
$a / \text{\AA}$	14,6610(4)	14,6413(4)	15,2209(2)	15,3285(7)	17,609(3)
$b / \text{\AA}$	21,9023(5)	21,9025(4)	23,0246(5)	16,3847(7)	27,642(4)
$c / \text{\AA}$	16,5018(5)	16,4854(4)	30,3278(5)	26,8605(11)	52,216(9)
$\alpha / ^\circ$				84,297(1)	
$\beta / ^\circ$	107,663(2)	107,618(2)	95,906(1)	88,523(2)	91,133(8)
$\gamma / ^\circ$				69,740(1)	
$V / \text{\AA}^3$	5049,1(2)	5038,6(2)	10572,1(3)	6297,1(5)	25411(7)
Z	2	2	4	2	8

Verbindung	Bc	Da	E	F	G
Pb:Bi	4:9, 7:7	4:9	4:9	4:9	4:9
Summenformel	$C_{80}H_{156}N_9O_{24}$ $K_4Bi_{8,07}Pb_{5,40}La$	$C_{83}H_{168}N_{12}O_{24}$ $K_4Bi_9Pb_4Nd$	$C_{83,25}H_{169,01}N_{12,25}$ $O_{24}K_4Bi_9Pb_4Gd$	$C_{83,40}H_{169,60}N_{12,40}$ $O_{24}K_4Bi_9Pb_4Sm$	$C_{79}H_{152}N_8O_{24}$ $K_4Bi_9Pb_4Tb$
Molare Masse / g/mol	4728,10	4728,50	4749,04	4746,64	4622,99
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P-1$	$P-1$	$P-1$	$P2_1/c$
$a / \text{\AA}$	17,6339(7)	15,2953(3)	15,3513(6)	15,3896(5)	17,5156(7)
$b / \text{\AA}$	27,7949(9)	16,3594(4)	16,3466(7)	16,3724(5)	27,6500(9)
$c / \text{\AA}$	52,185(3)	26,8630(7)	26,9216(11)	26,9143(11)	52,256(3)
$\alpha / ^\circ$	84,292(2)	84,434(3)	84,218(3)		
$\beta / ^\circ$	91,220(4)	88,416(2)	88,291(3)	88,209(3)	91,079(4)
$\gamma / ^\circ$	69,577(2)	69,563(3)	69,667(3)		
$V / \text{\AA}^3$	25571,6(19)	6267,8(3)	6300,6(4)	6326,5(4)	25303,5(18)
Z	8	2	2	2	8

Zwar konnten in den ESI-MS-Spektren der Ln-Sn-Bi-Verbindungen gelegentlich ebenfalls Cluster anderer Zusammensetzung detektiert werden, allerdings war es nicht möglich, diese strukturell zu charakterisieren, da die Kristallisationstendenz für alle Ln-Sn-Bi-Verbindungen bisher deutlich schlechter war. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse wird an dieser Stelle nicht erfolgen. Hier sei auf die dazugehörige Literatur verwiesen.^[245] Lediglich ein paar Merkmale sollen herausgegriffen werden.

Je größer die Elementarzelle der Verbindungen ist, desto eher sind sowohl die Clusteranionen als auch die Kationen auf ihren Positionen rotatorisch fehlgeordnet. Eine Unterscheidung der Hauptgruppenmetallatome ist bei den im Periodensystem benachbarten Elementen grundsätzlich nicht möglich. Am deutlichsten werden die Herausforderungen an die Kristallstrukturanalyse bei den Verbindungen, in denen acht Formeleinheiten in der Elementarzelle vorliegen.

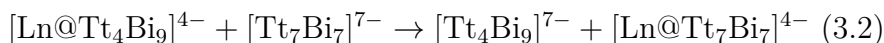
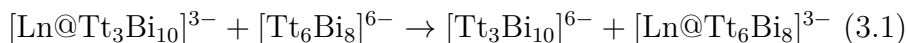
In den Verbindungen **B** und **C** koordiniert eines der *en*-Moleküle mit einem Stickstoffatom an eines der Kaliumatome, welches seinerseits von einem [2.2.2]Krypt-Molekül umschlossen ist. Das [2.2.2]Krypt-Molekül wird dabei deutlich verzerrt. Zwei der Brücken bewegen sich derart voneinander weg, dass sie in erster Näherung in einer Ebene liegen. Die andere Seite desselben *en*-Moleküls zeigt in den Raum zwischen zwei Clusteranionen und bewirkt so eine supramolekulare Wechselwirkung zwischen diesen. Die Abstände der Kohlenstoff- und Bleiatome entsprechen ungefähr der Summe ihrer *van der Waals*-Radien (3,17 Å).^[251]

In Übereinstimmung mit der ESI-MS-Analyse kristallisieren die Verbindungen mit den größten Lanthanoidionen (La^{3+} **B**, **Ba-Bc** und in einem Falle Nd^{3+} ; **D**) in einer Kombination aus beiden möglichen Enneaedern und in beiden möglichen Ladungen (-3 und -4). Die Verbindungen aller anderen Lanthanoide (Ce^{3+} **C**, Nd^{3+} **Da**, Gd^{3+} **E**, Sm^{3+} **F**, Tb^{3+} **G**) formen Kristalle, die lediglich den 13-Atom-Cluster enthalten.

Pulverdiffraktogramme aller lanthanhaltigen Verbindungen wurden mit denen des Bulk-Materials aller anderen Verbindungen verglichen. In den Diffraktogrammen werden die mittels Einkristallstrukturanalyse untersuchten Verbindungen bestätigt. Weiterhin sind jedoch auch Reflexe vorhanden, die sich bisher keiner bekannten Verbindung zuweisen lassen, was die Produktvielfalt noch weiter vergrößert. Die Frage, welche Verbindungen nach den Reaktionen als Einkristalle isoliert werden können, kann nicht abschließend beantwortet werden. Bereits kleine Parameteränderungen, möglicherweise nur das Verhältnis von Reaktions- zu Kristallisationszeit und damit der Polarität, scheinen die Gleichgewichte des komplexen Systems in Lösung subtil zu beeinflussen.

$[\text{Ln}@\text{Pb}_m\text{Bi}_n]^{q-}$ – quantenchemische Studien

Das Verhältnis der beiden Enneaeder zueinander in Abhängigkeit der Größe des interstitiellen Lanthanoids konnte mit quantenchemischen Rechnungen untersucht werden. Hierfür wurden sowohl für die Kombination $\text{Ln}/\text{Sn}/\text{Bi}$ als auch $\text{Ln}/\text{Pb}/\text{Bi}$ (für alle Ln) folgende hypothetische Austauschreaktionen berechnet:



Für alle beteiligten Spezies wurde eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Die

3.2 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Tetrel-Pentel

Topologie der 14-Atom-Enneaeder blieb in ihrer hypothetischen nicht gefüllten Form hierbei erhalten. Im Falle der 13-Atom-Enneaeder kam es zu Bindungsbrüchen zwischen dem apikalen Atom und zwei seiner Nachbarn (vergleiche apikales Atom in Abb. 1.21d). Diese führten dazu, dass das ehemals apikale Atom auf eine formale Position des 14-Atom-Clusters rutscht. Diese Topologie ist mit 17 kJ/mol für den Cluster mit dem Pb:Bi-Verhältnis 4:9 und mit 25 kJ/mol für den Cluster des gleichen Sn:Bi-Verhältnisses gegenüber der C_{2v} -symmetrischen Variante als lokales Minimum favorisiert.

Wird eine kleine positive Ladung (+0,01) in den leeren 13-Atom-Cluster positioniert, ist jedoch die geschlossene C_{2v} -symmetrische Topologie wiederum die stabilere (136 kJ/mol in beiden Fällen). Somit ist die Elektrostatik des geladenen, interstitiellen Lanthanoidions hier die entscheidende und treibende Kraft für die Stabilisierung des 13-Atom-Clusters.

Die Energien der Reaktionen (1) und (2) sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Negative Energien bedeuten eine Präferenz für das größere Enneaeder (14 Atome), positive entsprechend für das kleinere.

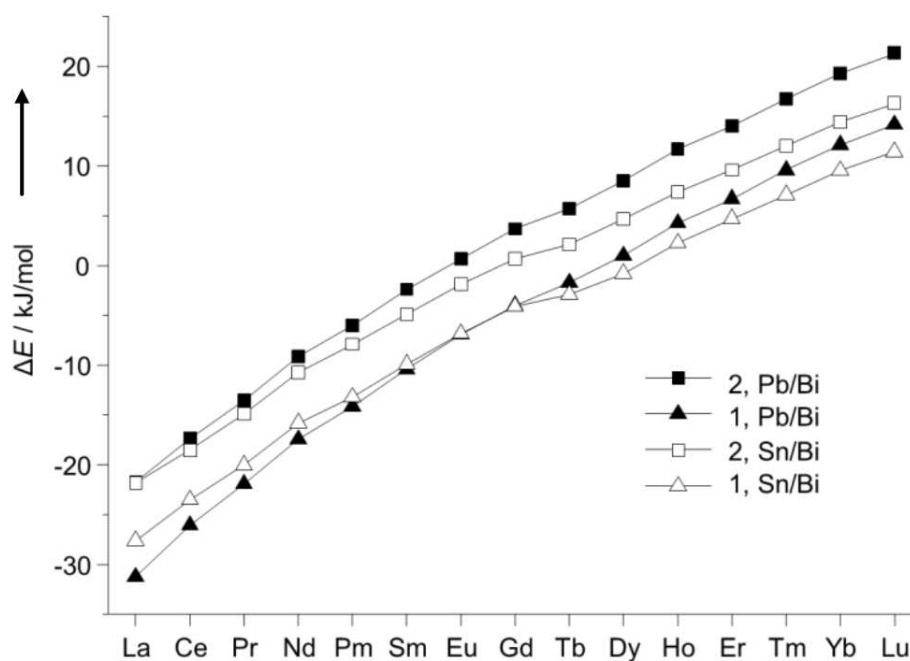


Abbildung 3.3: Energien der Reaktionen (3.1) und (3.2).

Der 14-Atom-Cluster ist für die größeren Lanthanoidionen der bevorzugte Käfig (um 20 - 30 kJ/mol), wogegen der kleinere 13-Atom-Cluster die kleineren Lanthanoidionen präferiert (um 10 - 20 kJ/mol). Der Übergang findet je nach be-

trachteter Elementkombination zwischen Europium und Dysprosium statt. Diese kleinen Energieunterschiede (rund 10 kJ/mol) in den Reaktionsenergien erklären die Koexistenz der unterschiedlichen Spezies, sowohl hinsichtlich der Ladung als auch hinsichtlich der stöchiometrischen Zusammensetzung. Die Austauschreaktionen werden mit kleiner werdendem Radius des Lanthanoidions immer exothermer, was die Ergebnisse der ESI-MS-Studie in Abbildung 3.1 widerspiegelt. Die Bevorzugung eines der beiden Enneader hat somit in der Tat hauptsächlich sterische Gründe. Abbildung 3.4 zeigt die mittleren Abstände d des interstitiellen Lanthanoidions zu den Atomen der Clusterhülle.

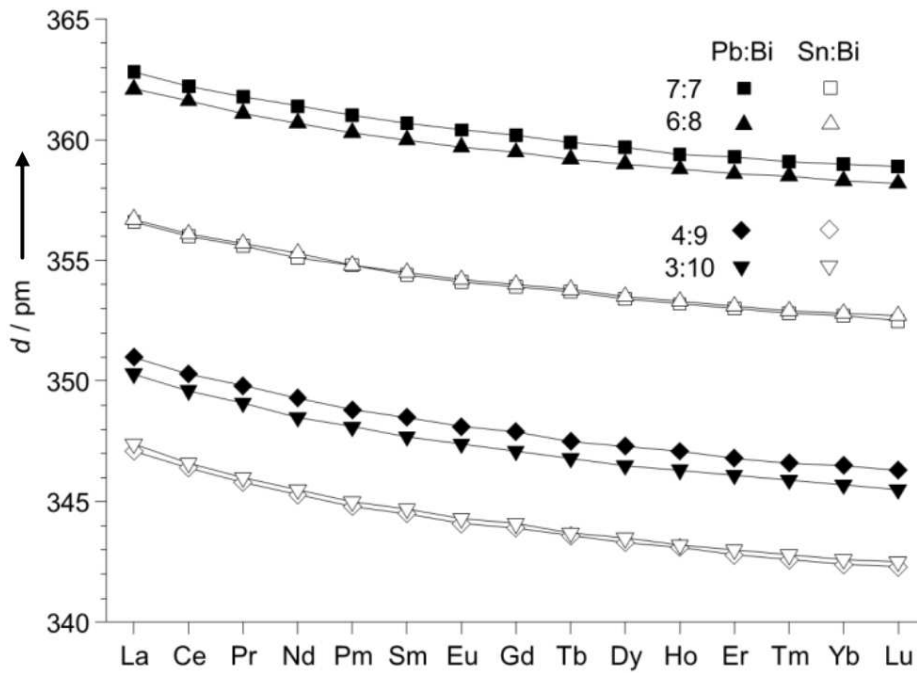


Abbildung 3.4: Mittlerer Abstand d des interstitiellen Lanthanoidions zu den Atomen der Clusterhülle der 13- und 14-Atom-Käfige.

Aus Abbildung 3.4 ist eindeutig ablesbar, dass die Clusterhülle starr ist. Damit wird das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse unterstützt. d ändert sich um weniger als 5 pm im Verlauf von La nach Lu. Die Änderung der Clusterhülle ist deutlich kleiner als die Radienabnahme der Lanthanoide mit rund 20 pm.^[251]

Ein Vergleich der beiden Enneader verdeutlicht, dass der mittlere Abstand im 13-Atom-Cluster um 10-12 pm kleiner ist als in seinem 14-Atom-Pendant. Die Unterschiede für die Cluster mit unterschiedlichen Stöchiometrien (6:8 und 7:7 oder 4:9 und 3:10) ist erwartungsgemäß vernachlässigbar klein und liegt bei unter 1 pm. Weiterhin sind die Abstände in den Lanthanoid-Zinn-Bismut-Clustern

im Vergleich zu ihren Lanthanoid-Blei-Bismut-Analoga kleiner (rund 4 pm), was jedoch aufgrund des Radienunterschieds zwischen Blei- und Zinnatomen zu erwarten war.^[254] Diese 4 pm verursachen jedoch noch keine sterische Hinderung. Damit sollten auch andere als die bisher bekannten intermetalloiden Clusteranionen^[243] in der Kombination Lanthanoid-Zinn-Bismut zugänglich sein.

3.2.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Zinn-Bismut

Die Ergebnisse aus der Doktorarbeit von *F. Lips*^[241, 243] zum Thema intermetalloide Anionen mit den Elementen Zinn und Bismut sowie die von *R. Ababei* untersuchten intermetalloiden Cluster der Elementkombination Blei-Bismut^[245] (Kapitel 3.2.2) waren Anlass für die Weiterverfolgung der Studien zu den intermetalloiden Lanthanoid-Zinn-Bismut-Clustern.

F. Lips setzte in ihren Studien bisher La, Ce und Eu ein. Sie fand in den von ihr dargestellten Verbindungen – mit Ausnahme von Eu –^[241] die bereits angesprochene Koexistenz von 13- und 14-Atom-Enneaedern vor (Kapitel 1.4.3). Das Clusteranion $[\text{Eu}@\text{Sn}_6\text{Bi}_8]^{4-}$ wird bei der folgenden Betrachtung nicht berücksichtigt, da es sich um den einzigen Cluster mit einem interstitiellen Ln^{2+} -Ion handelt, was einige Besonderheiten mit sich bringt. Es stellte sich die Frage, ob eine Bildung weiterer intermetalloider Cluster mit kleineren Lanthanoidionen möglich ist. Im Zuge dessen wurde der Versuch unternommen, weitere Lanthanoidatome in Zinn-Bismut-Cluster einzuschließen. Der Einsatz des nicht vollends charakterisierten $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ -Komplexes wurde getestet, führte aber bisher nicht zu isolierbaren Produkten.

Intermetalloide Clusteranionen $[\text{Ln}@\text{Sn}_m\text{Bi}_n]^{4-}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$)

Angepasst an die Protokolle, die bereits zur Darstellung von $[\text{Ln}@\text{Sn}_7\text{Bi}_7]^{4-}$ und $[\text{Ln}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ führten, wurden Reaktionen mit weiteren Lanthanoid-Komplexen $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}$) durchgeführt. Mit Nd und Sm konnten neue Verbindungen erhalten werden, deren Zusammensetzung jedoch noch nicht mit letzter Sicherheit geklärt wurde.

Tabelle 3.3 gibt die Strukturparameter, die genäherte Summenformel und einige Gütefaktoren, die bei der Einkristallstrukturanalyse gewonnen wurden, wieder.

Tabelle 3.3: Strukturparameter von Verbindungen mit intermetalloiden Sm- (**2**) bzw. Nd-Sn-Bi-Clusteranionen (**3**).

Verbindung	2	3
$a / \text{\AA}$	17,4713(8)	17,468(4)
$b / \text{\AA}$	27,6709(11)	27,607(8)
$c / \text{\AA}$	52,2337(38)	52,83(5)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	91,276(5)	91,11(5)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$V / \text{\AA}^3$	25245,98(2,42)	25470(2,39)
Z	8	8
Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{144}\text{Bi}_{8,\text{xx}}\text{K}_{12}\text{N}_8$ $\text{O}_{72}\text{Sm}_1\text{Sn}_{5-0,\text{xx}}\text{tol}_y\text{en}_z$	$\text{C}_{72}\text{H}_{144}\text{Bi}_{8,\text{xx}}\text{K}_{12}\text{N}_8$ $\text{Nd}_1\text{O}_{72}\text{Sn}_{5-0,\text{xx}}\text{tol}_y\text{en}_z$
Vollständigkeit des Datensatzes	12%	17%

Wie aus Tabelle 3.3 ersichtlich ist, sind die Datensätze als Resultat der Einkristallstrukturanalyse von mangelhafter Qualität. Dies hat mehrere Gründe. Zuerst muss hier auf die Größe der Zelle verwiesen werden. Die Einkristalle wurden auf einem Gerät vom Typ *STOE IPDS-2T* analysiert. Die kristallografische c -Achse ist mit über 52 Å vergleichsweise lang. Als Konsequenz hieraus sind die Reflexe auf der Detektorplatte bei Standardparametern (120 mm Detektorabstand und 0° Offset) sehr dicht beieinander. Eine Messung mit Standardparametern hätte zur Folge gehabt, dass die indizierten Reflexe nicht mehr hätten ohne große Fehlertoleranz integriert werden können. Daher wurden die Kristalle mit einem Offset von 30° und einem Detektorabstand von 200 mm röntgenografisch untersucht.

Alle aufgesetzten Kristalle waren von minderer Qualität – entweder sehr klein oder verzwillingt. Schon die Bestimmung der Zelle war von Schwierigkeiten begleitet. Daher ist es nicht ungewöhnlich, dass der resultierende Datensatz lediglich die Beschreibung eines Strukturvorschlages zulässt.

Der Datensatz ließ es weder zu, die Fehlordnung der Clusteranionen zu modellieren, noch die organischen Moleküle kristallografisch zu beschreiben oder gar eine adäquate anisotrope Verfeinerung zu ermöglichen.

Ein Vergleich der Elementarzellen von **2** und **3** mit den zuvor beschriebenen Ln/Pb/Bi-Verbindungen zeigt jedoch,^[245] um welche Verbindungen es sich voraussichtlich handelt, da die Parameter der Elementarzellen von **2** und **3** denen der Verbindungen **Bb**, **Bc** und **G** ähneln. Die Verbindungen sind somit voraussicht-

3.2 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Tetrel-Pentel

lich aus einem Gemisch der Anionen $[\text{Ln}@\text{Sn}_7\text{Bi}_7]^{4-}$ und $[\text{Ln}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ sowie der entsprechenden Anzahl an $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$ -Gegenionen zusammengesetzt. Die semiquantitativen EDX-Analysen bestätigen diese Aussage: $\text{K}_{4,7}\text{Sm}_1\text{Sn}_{4,3}\text{Bi}_{7,5}$ (**2**) und $\text{K}_{4,9}\text{Nd}_1\text{Sn}_{4,0}\text{Bi}_{7,1}$ (**3**).

Beide Verbindungen konnten im Rahmen dieser Arbeit umzugsbedingt nicht mit ESI-MS untersucht werden, sodass eine Verifizierung der genauen Elementstöchiometrie und die Untersuchung eines vermeintlichen Einflusses der Größe des Lanthanoidatoms auf das Verhältnis von 13- zu 14-Atom-Enneaeder nicht möglich ist.

Abbildung 3.5 zeigt Ausschnitte der Kristallstruktur der Verbindungen **2** und **3**, Abbildung 3.6 einen 13-Atom-Käfig der Verbindungen **2** und **3**. Wegen der geringen Qualität der Datensätze sind in Abbildung 3.5 lediglich die Clusteranionen dargestellt. Die Position der $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$ -Gegenionen ist nur durch die Kaliumatome angedeutet.

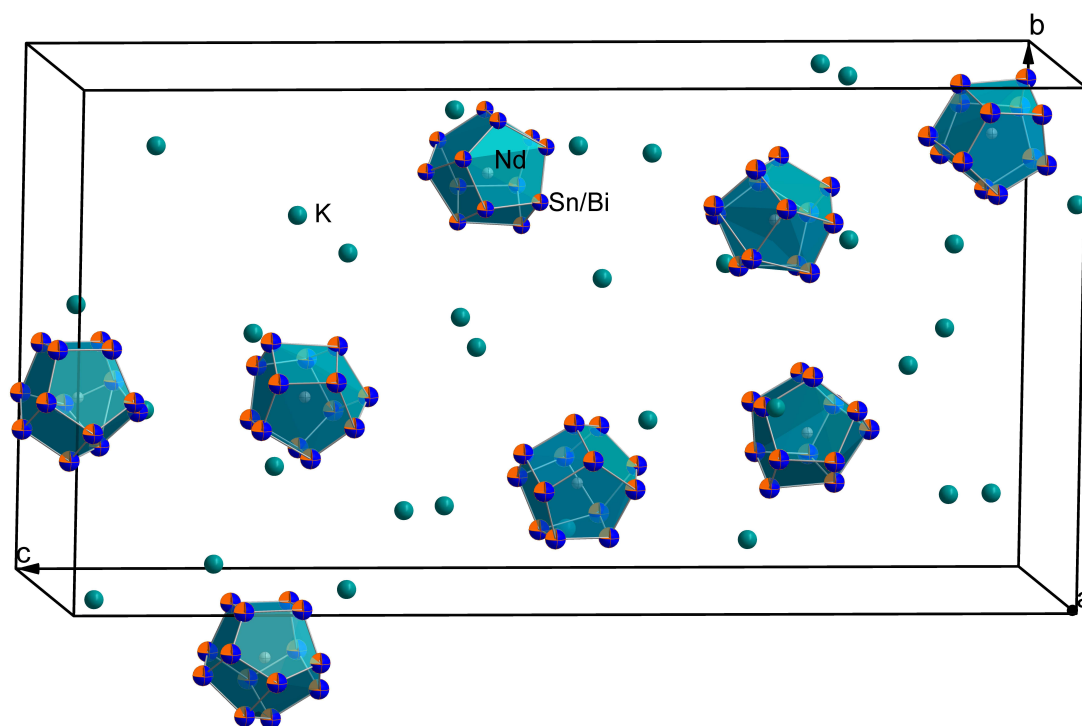


Abbildung 3.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **3** als Beispiel für die isostrukturellen Verbindungen **2** und **3**. Die $[2.2.2]$ Krypt- und Lösungsmittelmoleküle sind hier nicht dargestellt. Auf eine Darstellung der Fehlordnung der Anionen wird verzichtet (Farbschema: Sn/Bi(orangefarben-blau), Sm/Nd(grau), Bi(blau), K(grün)).

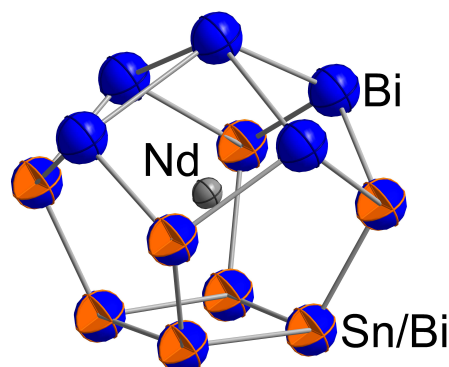


Abbildung 3.6: 13-Atom-Enneaeder in der Verbindungen **3** als Beispiel für die in den Verbindungen **2** und **3** gefundenen (Farbschema: Sm/Nd(grau), Bi(blau), Sn/Bi(orange-farben-blau), Darstellung der Sn/Bi-Atome weist auf rotatorische Fehlordnung hin). Das 14-Atom-Enneaeder ist hier nicht gezeigt.

Grundsätzlich lässt sich festhalten, dass eine Vielzahl an intermetalloiden Lanthanoid-Zinn-Bismut-Clustern zugänglich ist. Die bisher Bekannten besitzen alle Enneaeder-Topologie und lassen sich auf dem gleichen Wege darstellen. Zur besseren Charakterisierung der Verbindungen kann es notwendig sein, dass andere Techniken angewandt werden. Hier kommen zum Beispiel Einkristallstrukturanalysen mit Synchrotron-Strahlung zur besseren Bestimmung großer Zellen oder neue sanftere massenspektrometrische Ionisationsverfahren wie Flüssigkeitinjektions-Felddesorptions-Ionisation (LIFDI) in Frage. Die Schwierigkeiten – große Zellen, Fehlordnung und Koexistenz bzw. Kokristallisation – bei der Analyse der Verbindungen **2** und **3** legen nahe, Parameter des Systems zu verändern, um eben angesprochene Probleme zu umgehen. Eine Möglichkeit, dies zu tun, ist die isoelektronische Substitution des binären *Zintl*-Anionen-Eduktes, was Gegenstand weiterer Untersuchungen war (Kapitel 3.3 und 3.4).

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

Die Koexistenz unterschiedlicher intermetalloider Cluster auf den gleichen Anionenpositionen im Kristallverbund in den lanthanoidhaltigen Verbindungen mit den Hauptgruppenelementen Zinn/Blei und Bismut, sowie deren gleichgroße Ladung und statistische Fehlordnung, erschweren die Analyse der betreffenden Produkte und deren Bildungsmechanismus. Um eine selektive Kristallisation lediglich des 13-Atom-Enneaeders zu erreichen, entschlossen wir uns, das System durch einen „Kniff“ zur Ausdifferenzierung zu zwingen.

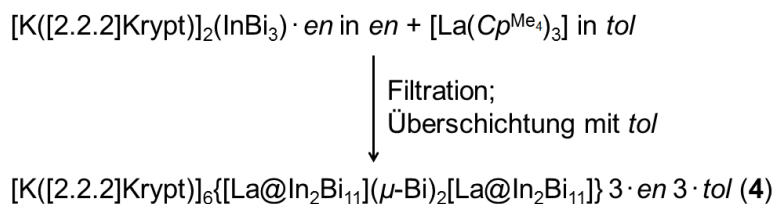
3.3.1 Intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthan-Indium-Bismut

Bei den Anionen des Typs $(\text{Tt}_2\text{Pn}_2)^{2-}$ ($\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$) handelt es sich wie zuvor erwähnt um P_4 -Analoge. Bisher wurden hingegen keine isoelektronischen Polyanionen mit Elementen der Gruppe 13 und 15 – $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ ($\text{Tr} = \text{Ga}, \text{In}$) – für die Synthese intermetalloider Cluster verwendet.^[179] Formal sind hier zwei „ Tt^- “-Atome durch ein „ Tr^{2-} “ und ein „ Bi^0 “ ausgetauscht.

Mit der Verwendung der oben genannten Prekursoranionen sollten die 13- und 14-Atom-Cluster nicht in einer Verbindung koexistieren können, da auch hier die Substitution nur als Vielfaches von zwei „ Tt^- “ erfolgen sollte. Zum Beispiel könnte das 13-Atom-Enneaeder $[\text{Ln}@\text{Tr}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ resultieren, wohingegen das 14-Atom-Gerüst, dass eine ungerade Anzahl an Tt-Atomen enthält, lediglich mit anderer Ladung zugänglich sein sollte – z. B. als $[\text{Ln}@\text{Tr}_3\text{Bi}_{11}]^{3-}$ oder als $[\text{Ln}@\text{Tr}_4\text{Bi}_{10}]^{5-}$. Selbst, wenn beide Clusteranionen in einer Verbindung kokristallisieren sollten, ist zumindest von einer Differenzierung der Anionenpositionen im Kristallverband auszugehen. Dieser Ansatz führte zum Erfolg – wenn auch mit einem überraschenden Ergebnis.^[255]

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse von **$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\} \cdot 3 \cdot \text{en} \cdot 3 \cdot \text{tol}$**

In einer Reaktion von $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2(\text{InBi})_3 \cdot \text{en}^{[179]}$ und $[\text{La}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ in einem Gemisch aus *en* und Toluol konnte nach Filtration und Überschichtung nach zwei Tagen folgende Verbindung als schwarze prismatische Kristalle in rund 11% Ausbeute erhalten werden: $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\} \cdot 3 \cdot \text{en} \cdot 3 \cdot \text{tol}$ (**4**). Verbindung **4** enthält den bisher unbekannten intermetalloiden Cluster $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$. Die Bildung des Anions ist noch einmal in Schema 3.3 und das Anion als Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse^[256, 257] in Abbildung 3.7 dargestellt.



Schema 3.3: Darstellung der Verbindung **4**.

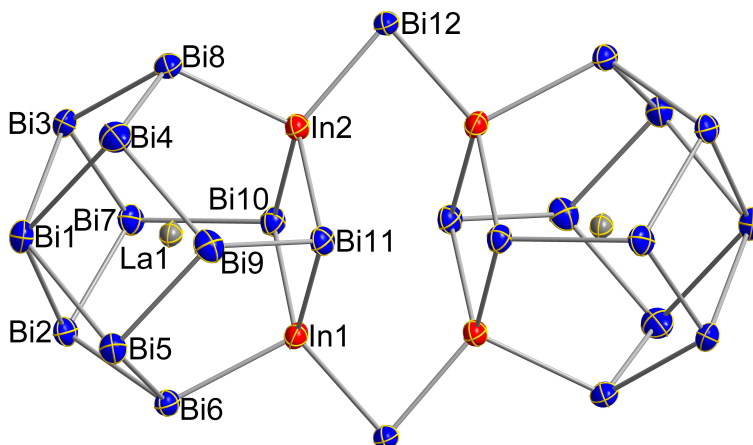


Abbildung 3.7: Molekülstruktur des Clusteranions $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ mit thermischen Auslenkungsparametern (50% Wahrscheinlichkeit, Farbschema: In(rot), La(grau), Bi(blau)).

Das Clusteranion $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ besteht aus zwei 13-Atom-Enneadern, die sich aus je elf Bismut- und zwei Indiumatomen zusammensetzen und je ein interstitielles Lanthanion umschließen. Das Lanthanion befindet sich im Schwerpunkt eines jeden Enneaeders. Von der tetragonalen (In_2Bi_2) -Grundfläche

ausgehend werden vier (InBi_4) -Fünfecke gebildet, die jeweils zwei Kanten mit vier (Bi_4) -Vierecken teilen, die sich selbst in einem apikalen Bismutatatom vereinigen. Die zwei Neunatom-Käfige sind ausgehend von den gegenüberliegenden Indiumatomen direkt miteinander über zwei μ -Bi-Brücken verbunden.

Der Cluster besitzt kristallografische C_1 - und idealisierte D_{2h} -Symmetrie. Verbrückte Polyanionen wurden bereits in Kapitel 1.3.2 vorgestellt und waren zu meist das Ergebnis oxidativer Kupplungsprozesse von Ge_9^{4-} -Anionen^[130–141] oder aber einer Extraktion multinärer *Zintl*-Phasen – zum Beispiel $\text{K}_4\text{Sn}_4\text{Ge}_4\text{Bi}$ zur Bildung von $(\text{Sn}_6\text{Ge}_2\text{Bi})_2^{4-}$.^[258]

Im vorliegenden Fall kann die Beobachtung der Bildung einer verbrückten Spezies als Hinweis auf eine mögliche Fortführung des Prozesses unter Bildung nanostrukturierter Materialien angesehen werden. Ähnliches wurde schon bei der Bildung mesoporösen Germaniums ausgehend von K_4Ge_9 beobachtet.^[259–261]

Das Clusteranion $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ liegt in **4** jedoch isoliert vor, wie die Abbildungen 3.8 und 3.9 – ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur und die einen zentral dargestellten Cluster umgebenden Kationen – zeigen.

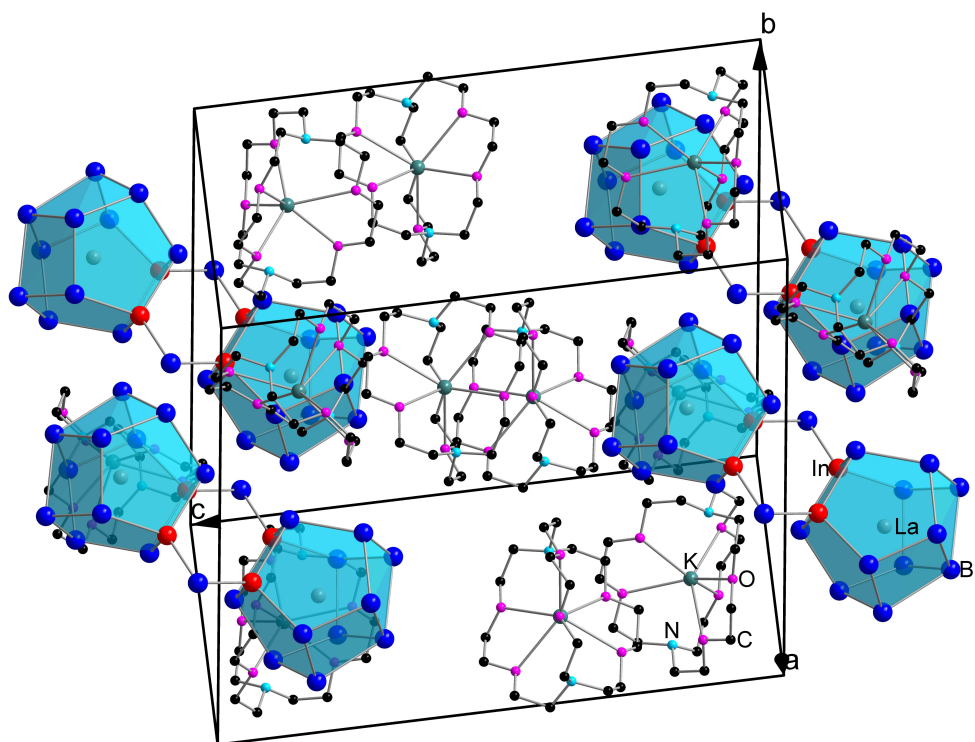


Abbildung 3.8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung **4**, der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Abbildung von Wasserstoffatomen und Lösungsmittelmolekülen verzichtet (Farbschema: In(rot), La(grau), Bi(blau), O(pink), K(grün), N(türkis), C(schwarz)).

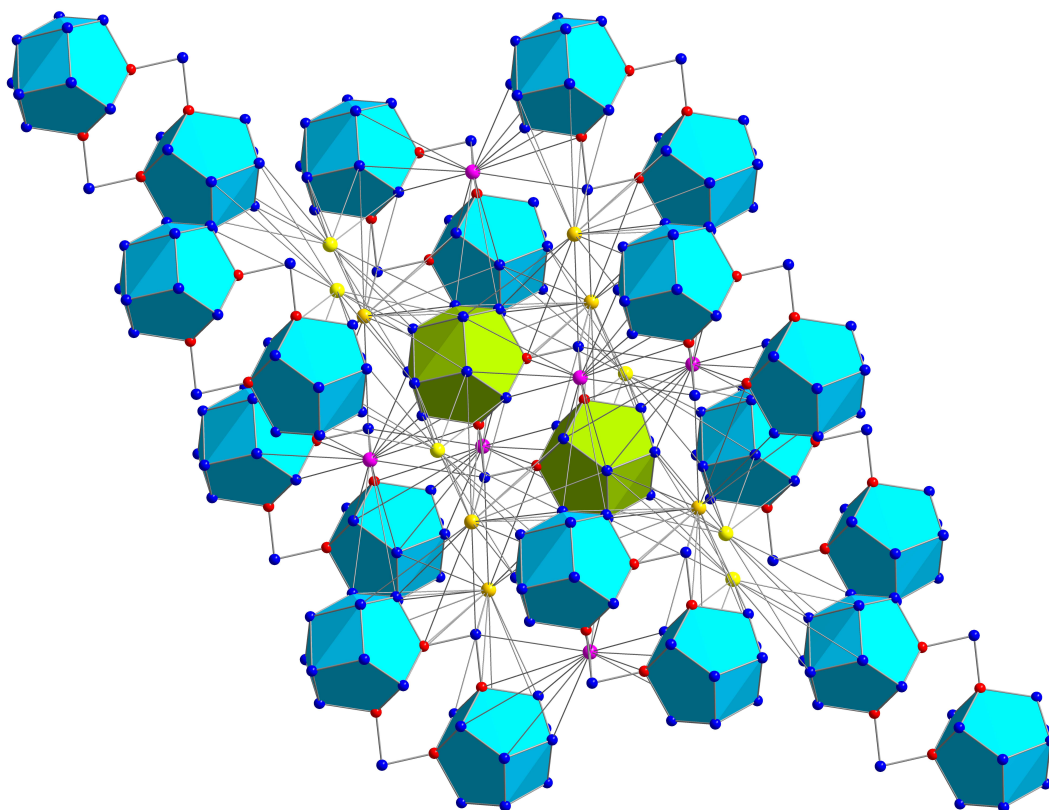


Abbildung 3.9: Einbettung des Clusteranions $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ in die Matrix aus Kationen – K1 (gelb), K2 (pink), K3 (orange) – in der Kristallstruktur von **4**. Der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Abbildung von [2.2.2]Krypt- und Lösungsmittelmolekülen verzichtet (Farbschema: In(rot), Bi(blau)).

Wie aus der Darstellung der Elementarzelle von Verbindung **4** ersichtlich ist, kommt es nicht zur Koexistenz und Kokristallisation unterschiedlicher Enneaeder, was die Annahme der Herangehensweise bestätigt. Allerdings stellt sich auch heraus, dass das dem $[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ isoelektronische, ursprünglich erwartete Anion „ $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ unter den gegebenen Bedingungen offenbar nicht stabil ist und einer Stabilisierung durch Verbrückung bedarf.

$\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ – quantenchemische Studien

Der Grund für diese Verbrückung wurde in quantenchemischen Studien mittels DFT-Methoden untersucht.^[41, 262–276]

Die relativen Energien des hypothetischen Clusters „ $[\text{La}@\text{InBi}_{12}]^{2-}$ “ mit einem einzigen Indiumatom auf den vier unterschiedlichen Clusterpositionen (In1, Bi6, Bi2 und Bi1, siehe Abb. 3.7) präferieren die Position von In1 (relative Energien

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

In1 = 0 kJ/mol, Bi6 = 14 kJ/mol, Bi2 = 69 kJ/mol und Bi1 = 127 kJ/mol). Für „[La@In₂Bi₁₁]⁴⁻“ ist die alternierende Anordnung von Indium- und Bismutatomen gegenüber paarweiser Stellung ebenfalls mit 76 kJ/mol favorisiert. Die Atomanordnung, die die Einkristallstrukturanalyse ergibt, kann mit quantenchemischen Rechnungen nachvollzogen werden und ist zugleich die Voraussetzung für die Bildung eines Dimers, wie weitergehende Rechnungen zeigten. Der Vergleich der Grenzorbtal-LMOs der Clusteranionen [La@Sn₄Bi₉]⁴⁻, „[La@In₂Bi₁₁]⁴⁻“, „[La@-(SnH)₂Sn₂Bi₉]²⁻“, „[La@(InH)₂Bi₁₁]²⁻“, „{[La@Sn₄Bi₉](μ -Bi)₂[La@Sn₄Bi₉]}⁶⁻“, {[La@In₂Bi₁₁](μ -Bi)₂[La@In₂Bi₁₁]}⁶⁻ (Abb. 3.11 und 3.10) zeigt, dass die Bindungssituationen weitgehend ähnlich und die Elektronendichte fast überall analog verteilt ist.^[243]

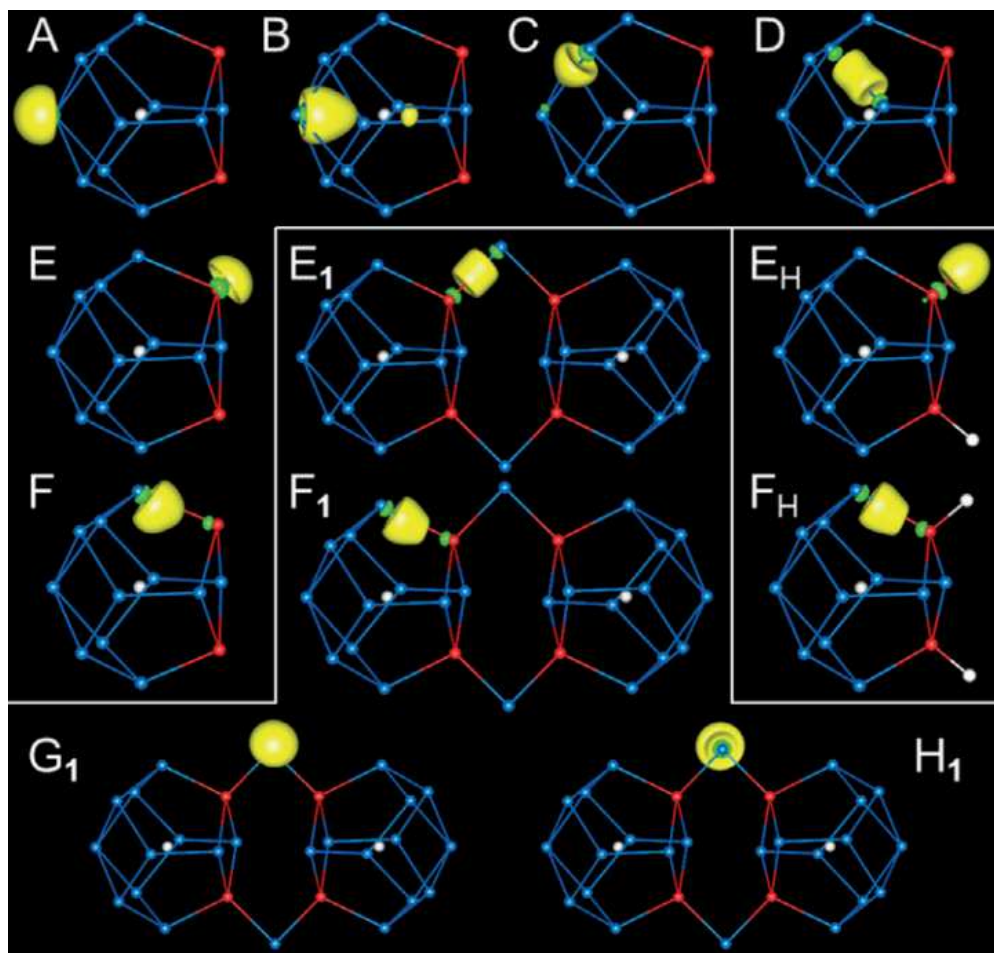


Abbildung 3.10: Auswahl von Grenzorbtal-LMOs der Anionen „[La@In₂Bi₁₁]⁴⁻“ (A-F), „[La@(InH)₂Bi₁₁]²⁻“ (E_H, F_H) und {[La@In₂Bi₁₁](μ -Bi)₂[La@In₂Bi₁₁]}⁶⁻ (E₁-H₁).

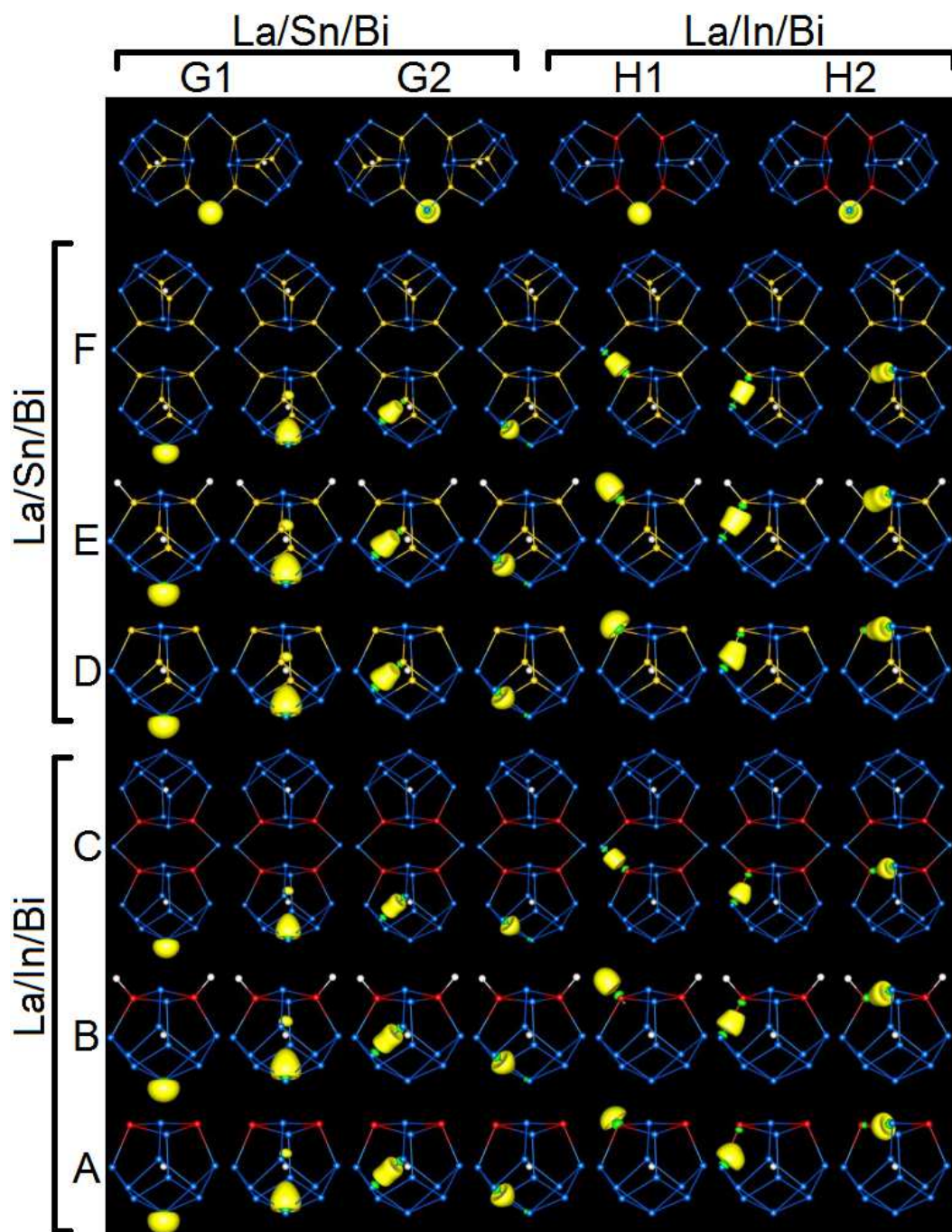


Abbildung 3.11: Grenzorbital-LMOs unterschiedlicher Clusteranionen: A „ $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “, B „ $[\text{La}@(\text{InH})_2\text{Bi}_{11}]^{2-}$ “, $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$, $[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$,^[243] „ $[\text{La}@(\text{SnH})_2\text{Sn}_2\text{Bi}_9]^{2-}$ “ und „ $\{[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]\}^{6-}$ “. Die oberste Reihe zeigt die freien Elektronenpaare an den verbrückenden Bismutatomen in „ $\{[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]\}^{6-}$ “ (G1, G2) und $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ (H1 und H2). Farbschema: Bi(blau), In(rot), La(grau), Sn(orangefarben), H(weiß).

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

Die Anionen $[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ und „ $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ sind jeweils 68-Valenzelektronen-Cluster. Diese Elektronen lassen sich in „ $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ nach Abbildung 3.10 wie folgt zuordnen:

Jedes der Atome der Clusterhülle besitzt ein lokalisiertes Molekülorbital (LMO), das ein freies Elektronenpaar darstellt. Des Weiteren gibt es ein LMO für jede der 20 Bindungen – unpolar (Abb. 3.10 D) oder polar (Abb. 3.10 C oder F). Die restlichen zwei Elektronen bilden das zweite freie Elektronenpaar am apikalen Bismutatome. Letzteres LMO ist zum d_{z^2} -Orbital des Lanthanatoms hin delokalisiert. Die Interaktion der restlichen Clusterhüllenatome mit dem interstitiellen Lanthanatom ist hingegen rein ionischer Natur. Das Anion ist daher auch als $[\text{La}^{3+}@\text{(In}_2\text{Bi}_{11})^{7-}]^{4-}$ beschreibbar.

Die Clusterhülle kann in zwei Teile gegliedert werden – in die Kappe Bi1-Bi5 und den Rest (Abb. 3.7). Auf Bi1-Bi5 entfallen 28 Valenzelektronen: Vier Elektronen für die beiden freien Elektronenpaare an Bi1 (Abb. 3.10 A und B), acht Elektronen für die freien Elektronenpaare an Bi2-Bi5, $4 \cdot 2$ Elektronen für die vier polaren Bindungen zwischen Bi1-Bi_x (Abb. 3.10 C) und $8 \cdot 1$ Elektronen für die unpolaren Bindungen der Kappe zum Rest (Abb. 3.10 D). *Summa summarum* ist dieser Teil der Hülle mit 25 Valenzelektronen dreifach negativ geladen. Die verbleibenden vier Ladungen teilen sich nach dem ZKB-Konzept auf die dreibindigen Indiumatome, formal $2 \cdot \text{In}^{2-}$, auf.

Die dreifach gebundenen *pseudo*-Gruppe-15-Atome, „ Sn^- “ und „ In^{2-} “ benötigen eine Kompensation für ihren Ladungsüberschuss. Diese wird im Fall von $[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ einzig durch die Gegenionen $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$ hergestellt, was hier leichter realisierbar ist, da die vier Ladungen auf vier einzelne „ Sn^- “-Atome verteilt sind.^[243] Das System La/In/Bi kompensiert den Überschuss, der hier allerdings auf nur zwei „ In^{2-} “-Atome konzentriert vorliegt, auf eine andere Weise, durch den formalen Elektronentransfer von „ $\text{In}^{2-} \rightarrow \text{Bi}^+ \leftarrow \text{In}^{2-}$ “. Die resultierende Brücke (In1, In2' und Bi12 sowie deren Symmetrieäquivalente) kann demzufolge auch als Lewis-Säure-Base-Interaktion beschrieben werden. Allerdings handelt es sich hierbei nicht um eine Bi→In-Donation, wie man sie ansonsten von der Interaktion von Elementen der Gruppen 13 und 15 kennt, sondern vielmehr um eine der Formalladung des Eduktanions $[(\text{In}^{2-})(\text{Bi}^0)_3]^{2-}$ entsprechende. Die finale Situation ist eine „ In^- –„ Bi^- –„ In^- “-Brücke, die aus der Ladungsverschiebung von den Indiumatomen auf das elektroneγαtivere Bismutatome herrührt. Diese Darstellung entspricht der Analyse der LMOs in Abbildung 3.10 E und F. Das ehemalige freie Elektronenpaar am Indium der „ $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “-Untereinheit (Abb. 3.10

E) weicht einer homöopolaren, heteroatomaren kovalenten Bindung mit dem verbrückenden Bismutatome im Anion der Verbindung **4** (Abbildung 3.10 E1). Damit wird die negative Überfrachtung des Indiumatoms deutlich reduziert. Gleichzeitig wird die Polarisierung des LMOs der In–Bi-Bindung in der Clusterhülle (Abb. 3.10 F) deutlich abgeschwächt (Abb. 3.10 F1), was zu einer entspannteren Ladungsverteilung führt. Ein ähnlicher Ladungsübertrag kann ebenso für eine simulierte protonierte „[La@In₂Bi₁₁]⁴⁻“-Untereinheit beobachtet werden (Abb. 3.10 EH und FH). Die formale einfach negative Ladung an den verbrückenden Bismutatomen deckt sich mit dem Ergebnis einer Analyse der natürlichen Ladungen (natural population analyses) (–0,83) und kann wiederum an den LMOs abgelesen werden. 2 · 2 Elektronen stammen von den freien Elektronenpaaren (Abb. 3.10 G1 und H1) und 2 · 1 weitere Elektronen aus den kovalenten Bindungen zu den Indiumatomen (Abb. 3.10 E1).

Der Vergleich mit einem hypothetischen Zinn-Analogon „{[La@Sn₄Bi₉](μ–Bi)₂[La@Sn₄Bi₉]}⁶⁻“ offenbart eine ähnliche Situation. Die Ladungsüberfrachtung an den Positionen der Zinnatome ist kleiner als an den Indiumatomen (formal „Sn⁰“ in der Enneaeder-Untereinheit und „Sn⁰“ im Bismut-verbrückten Dimer). Der Elektronentransfer und die resultierende negative Ladung an der Bismutbrücke fällt nach der Analyse der natürlichen Ladungen mit –0,47 entsprechend kleiner aus. Weiterhin kann die Stabilisierung der hypothetischen „[La@In₂Bi₁₁]⁴⁻“-Untereinheit durch die Dimerbildung anhand der kanonischen MOs erörtert werden (Abb. 3.12). Die linke Seite der Abbildung 3.12 zeigt das Energieschema der MOs, die von der Kalkulation zweier nicht-interagierender „[La@In₂Bi₁₁]⁴⁻“-Untereinheiten herrühren. Diese werden durch Entfernen der zwei verbrückenden Bismutatome und Vergrößerung des Abstandes zwischen den beiden Einheiten um 10 a.u. erhalten. Wie das tatsächliche Anion auch ist das Paar der beiden Untereinheiten D_{2h}-symmetrisch. Die vier Orbitale, die eine Interaktion mit den in der Darstellungsebene befindlichen 6p-Orbitalen der Bismutatome ermöglichen (irreduzible Darstellung b_{3g} und b_{2u} sowie b_{1u} und a_g) sind als Konturfläche dargestellt. Die dargestellten Orbitale repräsentieren hauptsächlich die freien Elektronenpaare an den Indiumatomen (siehe Diskussion der LMOs). Auf der rechten Seite ist das Energieschema der MOs des kompletten Anions in **4** abgebildet. Auch hier sind die vier für die Verbrückung relevanten Orbitale dargestellt. Diese zeigen die Delokalisation der Elektronendichte der vier oben erwähnten freien Elektronenpaare der Indiumatome über die in der Darstellungsebene liegenden 6p-Orbitale der verbrückenden Bismutatome. Diese Interaktion führt zu einer Energieerniedrigung

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

von rund 1,4 eV für b_{3g} und b_{2u} und rund 1 eV für b_{1u} und a_g und damit deutlich mehr, als es der Verschiebung der anderen Orbitale entspricht (rund 0,1 eV), auch wenn die absoluten Energieunterschiede aufgrund des Fehlens der Bi^+ -Atome auf der linken Seite mit Vorsicht zu betrachten sind. Die je zwei 6p-Orbitale der verbrückenden Bismutatome, die sich senkrecht zur Darstellungsebene befinden – b_{1g} und b_{3u} – zeigen lediglich schwache (b_{3u}) bis gar keine Interaktion (b_{1g}) mit den beiden Untereinheiten.

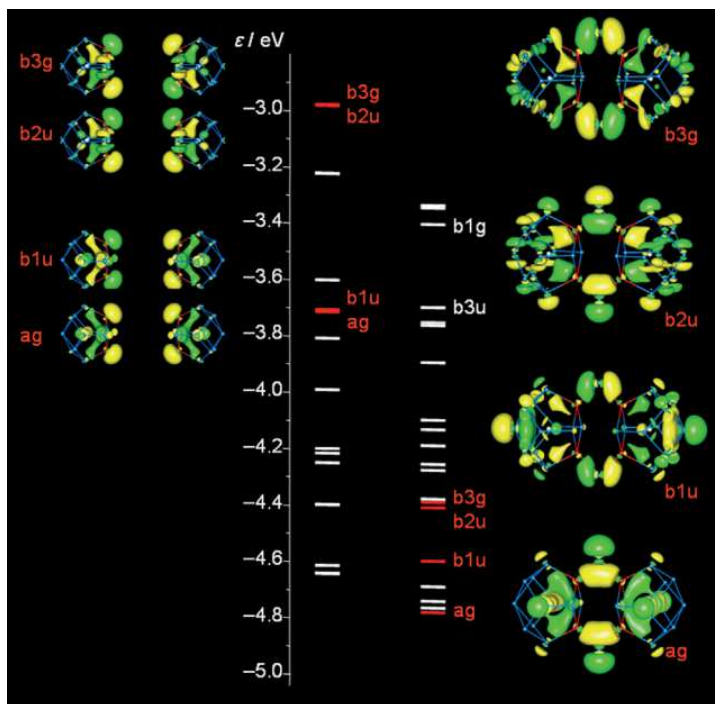
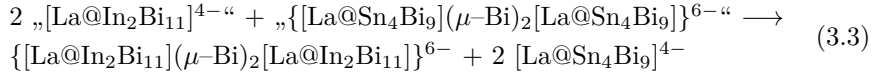


Abbildung 3.12: Energieschema der höchsten kanonischen MOs von zwei virtuell nicht-interagierenden „ $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “-Untereinheiten (links) sowie von $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ (rechts) und die Darstellung der MOs die signifikant in die Bildung der Brücke involviert sind (b_{3g} , b_{2u} , b_{1u} , a_g ; rote Striche). Die Amplituden sind dargestellt mit 0,02 a.u.; b_{1g} und b_{3u} (weiße Striche) sind die 6p-Orbitale der verbrückenden Bismutatome, die senkrecht zur Darstellungsebene liegen.

Zur Quantifizierung der Präferenz einer Verbrückung oder Nicht-Verbrückung der dargestellten Clusteranionen $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ und $[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ wurde die Bildungsenergie einer hypothetischen Reaktion mit den hypothetischen Pendants „ $\{[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{Sn}_4\text{Bi}_9]\}^{6-}$ “ und „ $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ berechnet:



Die rechte Seite ist mit rund 176 kJ/mol gegenüber der nicht beobachteten linken Seite der Reaktionsgleichung favorisiert. Diese große Energiedifferenz resultiert aus der elektrostatischen Interaktion mit den Kationen, die in dieser Studie lediglich mit dem COSMO-Modell (Standard-Parameter) modelliert wurden.^[269, 276] Auf diese Weise erhält man eine Bildladung, die die Kationen repräsentiert, und die Energie $E_{\text{es,ic}}$ der elektrostatischen Interaktion zwischen berechnetem System und der Bildladung. Für oben genannte, hypothetische Reaktion ist der Beitrag aller Reaktanten zur Gesamtenergiedifferenz (ΔE_r): $\Delta E_{\text{es,ic}} = -139$ kJ/mol. Der Hauptgrund für diesen großen Energieunterschied ist die stärkere Interaktion des Anions $\{[\text{La@In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La@In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ mit der Bildladung im Vergleich zum fiktiven Dimer „ $\{[\text{La@Sn}_4\text{Bi}_9](\mu\text{-Bi})_2[\text{La@Sn}_4\text{Bi}_9]\}^{6-}$ “ ($(\Delta E_{\text{es,ic}})_{\text{verbr}} = -111$ kJ/mol) aufgrund des signifikant größeren elektrostatischen Potenzials U in der Region der Bismut-Brücke im Falle des indiumatomhaltigen Anions. Diese ist für Kationen deutlich anziehender (Abb. 3.13).

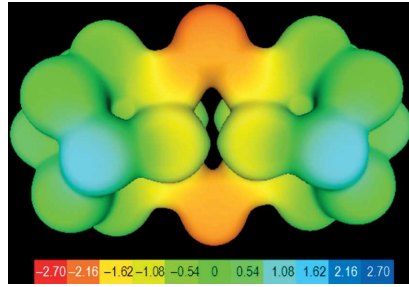


Abbildung 3.13: Differenz des elektrostatischen Potenzials U des Anions in **4** und des hypothetischen Clusteranions „ $\{[\text{La@Sn}_4\text{Bi}_9](\mu\text{-Bi})_2[\text{La@Sn}_4\text{Bi}_9]\}^{6-}$ “ ($U = U_{\text{LaInBi}} - U_{\text{LaSnBi}}$), dargestellt als Fläche mit $0,08 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Im Falle des Clusters mit Indiumatomen ist das Potenzial an der Brückenregion mit rund 2 V (orangerot) deutlich anziehender als im Cluster mit Zinnatomen. Die Berechnungen erfolgen für beide Cluster auf Grundlage der Strukturparameter des Anions in **4**.

Für die Reaktionspartner „ $[\text{La@In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ und $[\text{La@Sn}_4\text{Bi}_9]^{4-}$ liegt der Energieunterschied bei $(\Delta E_{\text{es,ic}})_{\text{nicht-verbr.}} = -14$ kJ/mol zugunsten des zinnatomhaltigen Clusters ($\Delta E_{\text{es,ic}} = -111 + 2 \cdot (-14) = -139$ kJ/mol). Die verbleibenden -37 kJ/mol (ungefähr 20% der Reaktionsenergie ΔE_r), sind das Ergebnis der oben besprochenen intramolekularen Bindung.

$\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ – massenspektrometrische Studien

Der verbrückte Cluster in **4** ist thermodynamisch eindeutig favorisiert. Die Untersuchung einer frischen Lösung von Einkristallen der Verbindung **4** in *dmf* mit ESI-MS zeigt jedoch eine hohe Fragmentierungsrate (Abb. 3.14 und 3.15 und Tab. 3.4).

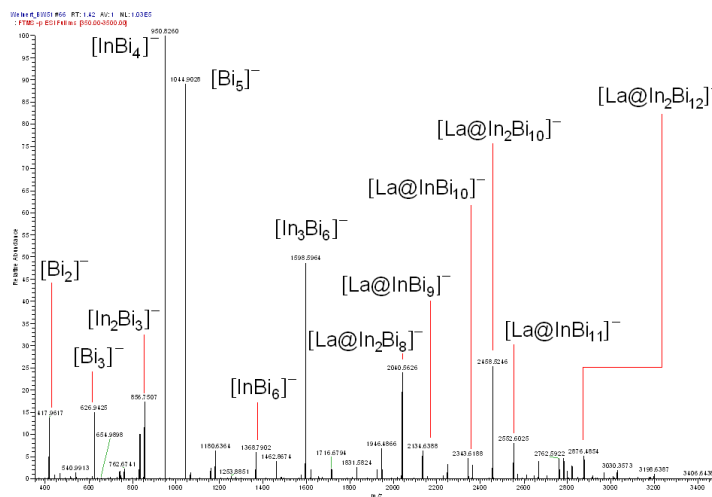


Abbildung 3.14: Übersichts-ESI-MS-Spektrum einer frischen Lösung von Einkristallen der Verbindung **4** in *dmf*.

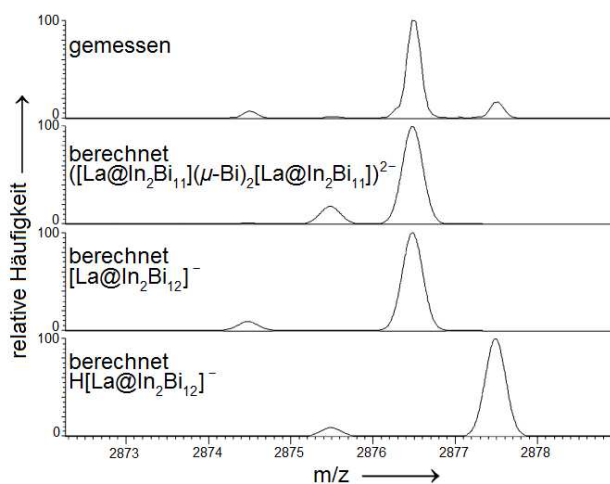


Abbildung 3.15: Ausschnitt aus dem Spektrum der hoch aufgelösten ESI-MS-Messung der Verbindung **4** und die Simulation dreier Fragmente: $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{2-}$, $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{12}]^-$ und $\text{H}[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{12}]^-$. Die Spektrenaufnahme erfolgte direkt nach Auflösen von Einkristallen der Verbindung **4** in *dmf*.

Tabelle 3.4: Zuordnung der Signale im Übersichts-ESI-MS-Spektrum einer frischen Lösung von Einkristallen der Verbindung **4** in *dmf*.

gemessenes Signal (m/z)	simuliertes Signal (m/z)	relative Intensität (%)	Fragment- Zusammensetzung
417,9612	417,9613	15	Bi_2^-
626,9416	626,9414	16	Bi_3^-
856,7492	856,7496	17	$(\text{In}_2\text{Bi}_3)^-$
950,8252	950,8260	100	$(\text{InBi}_4)^-$
1044,1914	1044,1920	90	Bi_5^-
1368,7877	1368,7867	7	$(\text{InBi}_6)^-$
1598,5917	1598,5945	50	$(\text{In}_3\text{Bi}_6)^-$
2040,5994	2040,5977	25	$[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_8]^-$
2134,6367	2134,6342	7	$[\text{La}@\text{InBi}_9]^-$
2343,6283	2343,6164	5	$[\text{La}@\text{InBi}_{10}]^-$
2458,5174	2458,5185	25	$[\text{La}@\text{In} : 2\text{Bi}_{10}]^-$
2552,5902	2552,5947	8	$[\text{La}@\text{InBi}_{11}]^-$
2876,4954	2876,4793	5	$[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{12}]^-$
2877,5040	2877,4871	2	$\text{H}[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{12}]^-$

Aufgrund des Fehlens eines Isotopenmusters – Bismut ist ein Reinelement, Lanthan und Indium haben jeweils nur zwei Isotope, wobei das Hauptisotop jeweils über 95% des Elements ausmacht – fällt eine Zuordnung der Peaks schwer. Es ist kein Signal eines $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^-$ -Anions sichtbar. Dies könnte damit erklärt werden, dass die Masse außerhalb des Messbereichs des verwendeten Gerätes liegt. Aber auch die Simulation eines hypothetischen Anions $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{2-}$ (Abb. 3.15) passt nicht zum Signalmuster (merke: da die Originalladung des Clusteranions im Festkörper -6 ist, sind in Lösung oder Gasphase stattfindende Redoxprozesse, vorrangig Oxidationen, sehr wahrscheinlich). Der Peak der schwersten Spezies entspricht hier vielmehr der Kombination zweier unterschiedlicher Fragmente: $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{12}]^-$ und $\text{H}[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{12}]^-$. Diese koexistieren demnach in der Gasphase (Abb. 3.15). Ihre Positionen können mittels Hochauflösung eindeutig identifiziert werden.

Eine hundertprozentige Zuordnung, ob es sich um ein Gemisch genau dieser zwei Fragmente handelt, kann zwar nicht erfolgen, die Fragmentierung ist jedoch plausibel: Die Anionen $[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{12}]^-$ und $\text{H}[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{12}]^-$ stellen die, wenn auch im letzten Fall protonierten, Hälften des Anions in **4** dar. Es kann mit ESI-MS nicht entschieden werden, ob die beiden Untereinheiten strukturell dem halben Cluster in **4** ähnlich sind oder ob eine Reorganisation hin zu einem 14-Atom-Enneader

(siehe Kapitel 1.4.3) stattgefunden hat.^[243, 245]

Das Gesamtspektrum (Abb. 3.14) spiegelt eine komplizierte dynamische Situation wider. Eine Vielzahl kleinerer Fragmente, möglicher Abbauprodukte des Anions in Verbindung **4**, mit hohem Bismutanteil sind detektierbar. Der hohe Bismutanteil der Untereinheiten korreliert mit dem Bismut-Indium-Verhältnis des Clusteranions der Verbindung **4**. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass das $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ -Anion unter ESI-MS-Bedingung nicht sonderlich stabil ist.

$\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ – infrarotspektroskopische Studien

Die Messung und die quantenchemische Berechnung der Vibrationsspektren liefern weitere Einsicht in die Stabilität und die Fragmentierung des Anions in **4** und suggerieren eine Spaltung in zwei Hälften schon bei niedrigen Energien (Abb. 3.16-3.17).

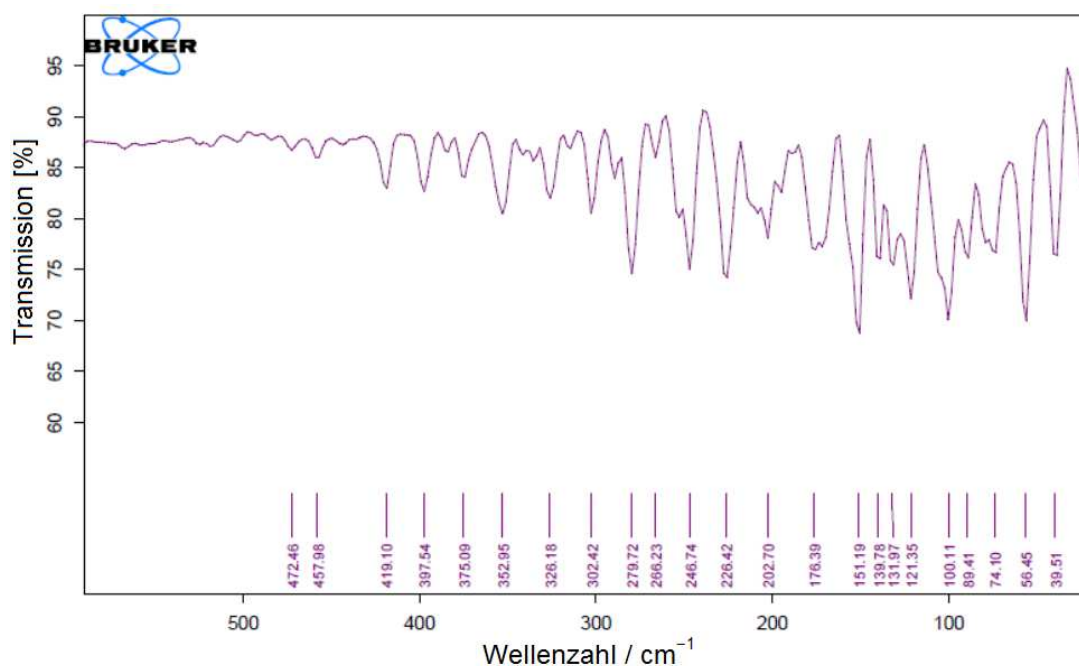


Abbildung 3.16: FT-IR-Spektrum von Einkristallen der Verbindung **4**.

Das $\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ -Anion ist im Grunde nichts anderes als ein diatomares Supermolekül, wobei zwei homöopolare In–Bi–In-Brücken die beiden Superatom-Enneaeder mit einer Art Doppelbindung, ähnlich dem O₂-Molekül verbrücken. Wie beim molekularen Sauerstoff wird eine *Raman*-aktive Mode, die

die symmetrische Streckschwingung der beiden Superatome symbolisiert, erwartet. Diese Mode sollte sehr niederenergetisch sein, da die beiden Superatome zum einen eine hohe Masse besitzen und zum anderen die Vibration mit einer Änderung der Brückenbindungswinkel ohne Änderung der Bindungslängen einhergeht. Die Aufnahme eines Infrarotspektrums war unproblematisch (Abb. 3.16), die eines repräsentativen *Raman*-Spektrums, technisch bedingt, hingehen leider nicht möglich. Daher können hier nur die berechneten Raman-Spektren (DFT-Methoden) des Anions in **4** und eines hypothetischen Fragmentanions „[La@In₂-Bi₁₂]⁴⁻“ verglichen werden (Abb. 3.17).

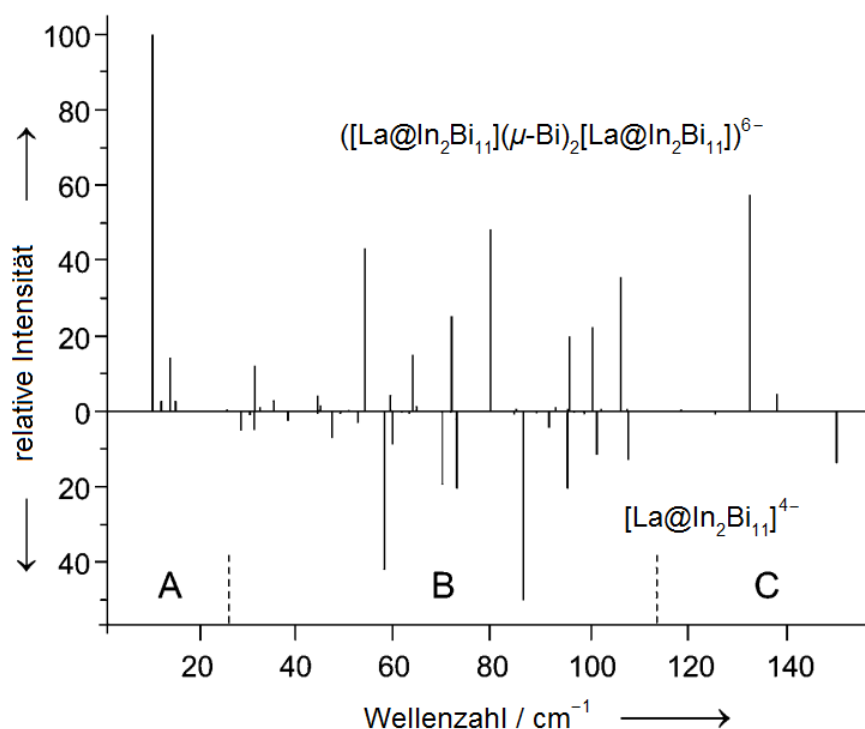


Abbildung 3.17: Berechnete Raman-Spektren des Anions in Verbindung **4** und des hypothetischen 13-Atom-Clusterfragments [La@In₂Bi₁₁]⁴⁻ (im unteren Spektrum sind die relativen Intensitäten für eine bessere Vergleichbarkeit durch zwei dividiert).

Bei Betrachtung der beiden Spektren können sofort die Signale der Schwingungen der Enneaeder (Bereich B) von der Streckschwingung der In–Bi–In-Brücke (Bereich A) unterschieden werden, da diese im Spektrum des hypothetischen Fragments fehlt. Die Moden der Wellenzahlen zwischen 25 - 120 cm⁻¹ (Bereich B) gleichen sich in beiden berechneten Anionen. Werden diese Moden zu stark angeregt, führen ihre Schwingungen zum weiteren Bruch von Bindungen oder zur Umor-

ganisation der Clusterhülle. Die Moden größer 120 cm^{-1} (Bereich C) beinhalten Schwingungen unter Beteiligung des interstitiellen Lanthanatoms. Im Anion in **4** sind diese Schwingungen stark mit den Bindungslängenänderungen der Brückenbindungen gekoppelt. Eine Halbierung des Anions in **4** gefolgt von weiterer Fragmentierung der entstehenden Substrukturen korreliert mit der Detektion kleinerer, sogar Lanthanatom-freier, Spezies mit hoher Intensität im ESI-MS-Spektrum (Tab. 3.4).

In Anlehnung der Tendenz zur Clusterfragmentierung im ESI-MS-Spektrum kann festgehalten werden, dass die niedrigste Frequenz des Spektrums bei rund 10 cm^{-1} , tatsächlich der symmetrischen Superatom-Streckschwingung entspricht und diejenige mit der höchsten Intensität ist. Für schwere Hauptgruppenelemente muss weiterhin der Einfluss von Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt werden.^[274, 275] Wird dieser Effekt mit einbezogen, verringert sich die Frequenz der Streckschwingung noch um bis zu 7%.

$\{[\text{La@In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La@In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ – Zusammenfassung

Neben den bereits beschriebenen Besonderheiten war das Anion in **4** das erste bisher bekannte ternäre intermetalloide Anion, welches ein Element der Gruppe 13 enthält. Homoatomare Polyanionen der Triele besitzen aufgrund ihrer Elektronendefizienz hohe atomare Ladungen. Daher haben sie bisher nur eine kleine Rolle in der Chemie der *Zintl*-Phasen und der *Zintl*-Anionen in Lösung gespielt. Ursprünglich wurden die Elemente der Triele sogar außerhalb der *Zintl*-Linie angesiedelt, obwohl die berühmteste *Zintl*-Phase, NaTl, thalliumatomhaltig ist und bereits im Jahre 1932 erstmals dargestellt wurde.^[277]

In Summe betrachtet zeigt dieses Ergebnis das synthesechemische Potenzial des Prekursoranions $(\text{InBi}_3)^{2-}$ als bisher ungenutzten 20-Elektronen-Baustein/Reaktant. Es handelt sich beim Anion in **4** demnach nicht nur um ein weiteres Beispiel im Feld der intermetalloiden Cluster. Die neue Herangehensweise war auch eine Hilfe bei der selektiven Kristallisation und Bestätigung der Existenz des 13-Atom-Enneaeders.

Weiterhin können Unterschiede in Stabilität, Lewis-Basizität und Reaktivität von Clusteranionen mit formal zweifach anstatt einfach negativ geladenen Atomen genutzt werden, um weitere Koordinationsstellen zu erzeugen – eine bisher nicht vorhergesehene Eigenschaft, die zur Unterscheidung möglicher Reaktionsprodukte führen könnte. Das $\{[\text{La@In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La@In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ -Anion besitzt eine große Varianz an Bindungen – von homöopolar homoatomar über heteropolar homoato-

mar und heteropolar heteroatomar bis hin zu homöopolar heteroatomar. Zudem sind auch ionische Wechselwirkungen vorhanden.

Weitere Studien können auf Aggregation zu oligomerisierten Anionen, dem Einschluss weiterer Lanthanoid- oder Übergangsmetallatome, der Substitution der „In²⁺“-Atome beziehungsweise Funktionalisierung mit Molekülfragmenten an dieser Stelle oder dem Einsatz dieser intermetalloiden Anionen als Präkursoren für nanostrukturierte Materialien abzielen.

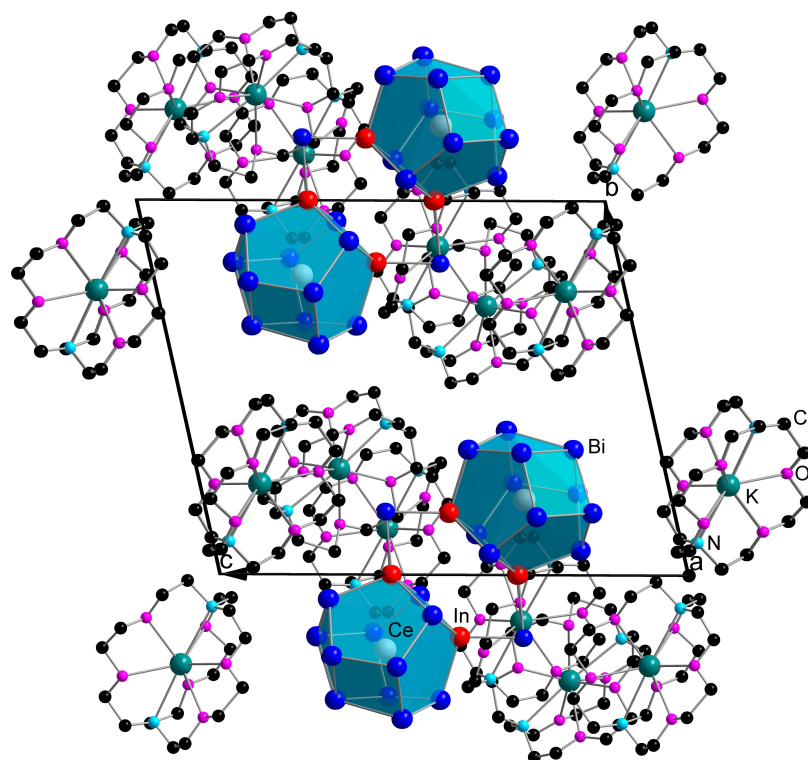
3.3.2 Weitere intermetalloide Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Indium-Bismut

Die erste Variation des in Kapitel 3.3.1 vorgestellten $\{[\text{La@In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La@In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ -Clusters war das Einbringen eines anderen Lanthanoidatoms in Kombination mit der Variation von Reaktionsbedingungen. Vorerst wurden die Elemente Cer und Neodym gewählt. Die entsprechenden Ln³⁺-Kationen sind nur geringfügig kleiner als La³⁺ und können auch als $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ -Komplex eingesetzt werden. Die Variation der Reaktionsbedingungen beschränkte sich lediglich auf die Anwesenheit beziehungsweise Abwesenheit des Lösungsmittels Toluol während der Reaktion. Als Produkte wurden die vergleichbaren Anionen $\{[\text{Ce/Nd@In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ce/Nd@In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ in ihren $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]$ -Verbindungen erwartet. Die Wahl ähnlich großer Lanthanoidionen lag darin begründet, die Stabilität des 13-Atoms-Enneaeder durch mögliche ineffizientere Raumauffüllung kleinerer Kationen nicht weiter verringern zu wollen.

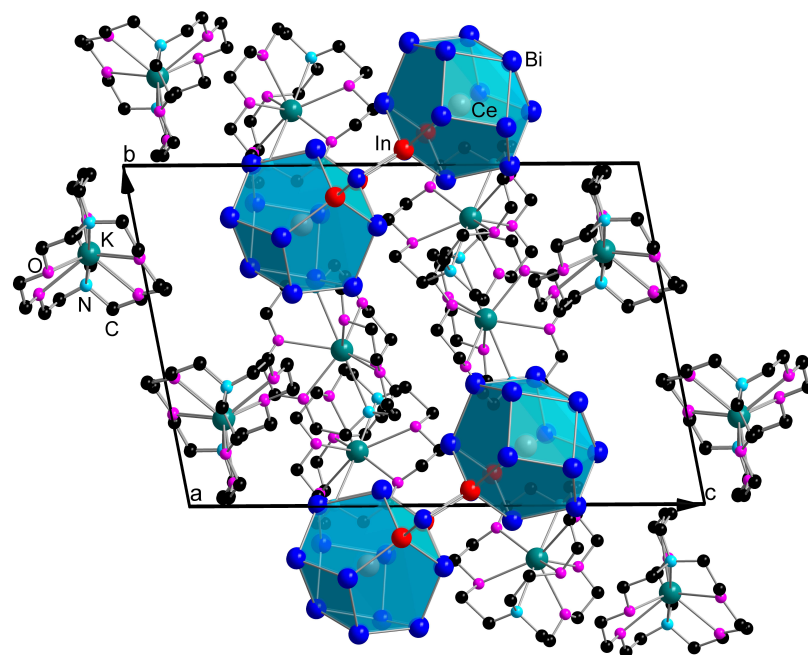
Verbindungen der Cluster $\{[\text{Ce@In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ce@In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$, $\{[\text{Nd@In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Nd@In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ und $[\text{Ce@In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$

Es wurden fünf neue Verbindungen mit drei neuen intermetalloiden Clustern erhalten: $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6\{[\text{Ce@In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ce@In}_2\text{Bi}_{11}]\} 11 \cdot \text{en}$ (**5a**), $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6\{[\text{Ce@In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ce@In}_2\text{Bi}_{11}]\} n \cdot \text{en}$ (**5b**), $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6\{[\text{Nd@In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Nd@In}_2\text{Bi}_{11}]\} (6\text{a}, \text{b})$ und $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Ce@In}_2\text{Bi}_{11}] 2,5 \cdot \text{en} \cdot \text{tol}$ (**7**). Abbildung 3.18 zeigt Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen **5a** und **5b**, Abbildung 3.19 Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen **6a** und **6b**, Abbildung 3.20 den Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung **7**. Abbildung 3.21 zeigt die in den Verbindungen **4** bis **7** enthaltenen intermetalloiden Cluster in unterschiedlichen Ansichten, um sie miteinander vergleichen zu können.

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

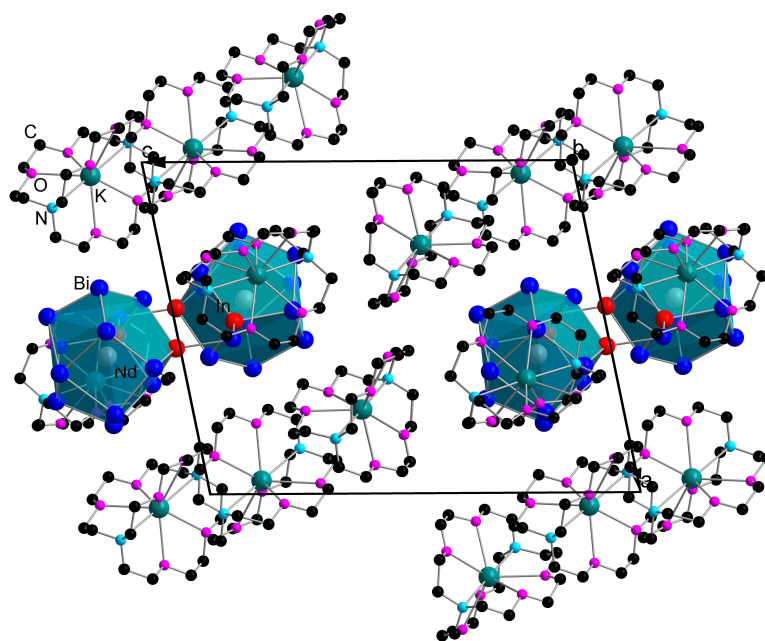


(a)

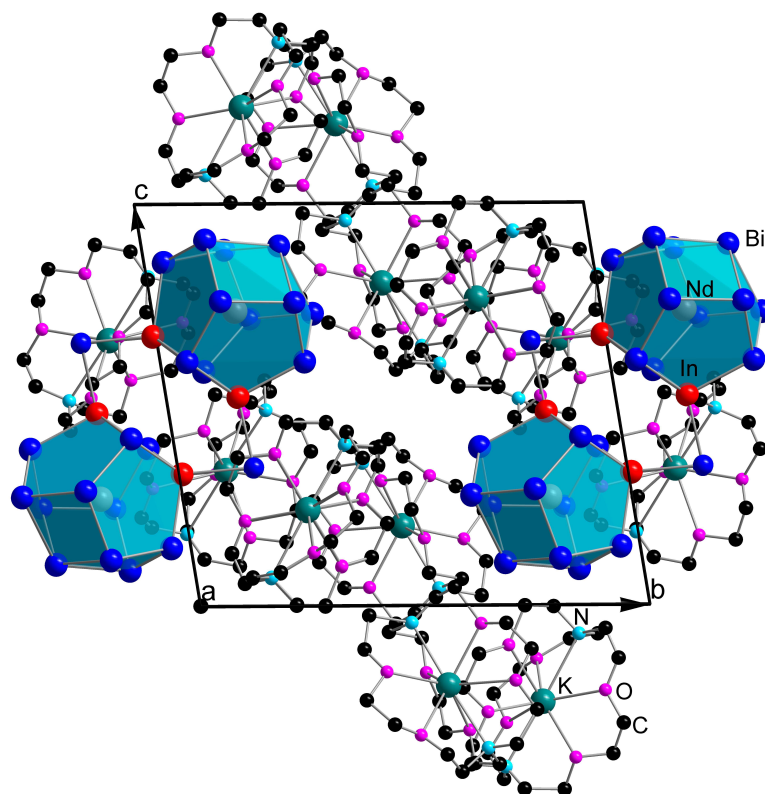


(b)

Abbildung 3.18: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen **5a** (a) und **5b** (b); der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Abbildung von Wasserstoffatomen und Lösungsmittelmolekülen verzichtet (Farbschema: In(rot), Ce(grau), Bi(blau), O(pink), K(grün), N(türkis), C(schwarz)).



(a)



(b)

Abbildung 3.19: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Verbindungen **6a** (a) und **6b** (b), der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Abbildung von Wasserstoffatomen verzichtet (Farbschema: In(rot), Nd(grau), Bi(blau), O(pink), K(grün), N(türkis), C(schwarz)).

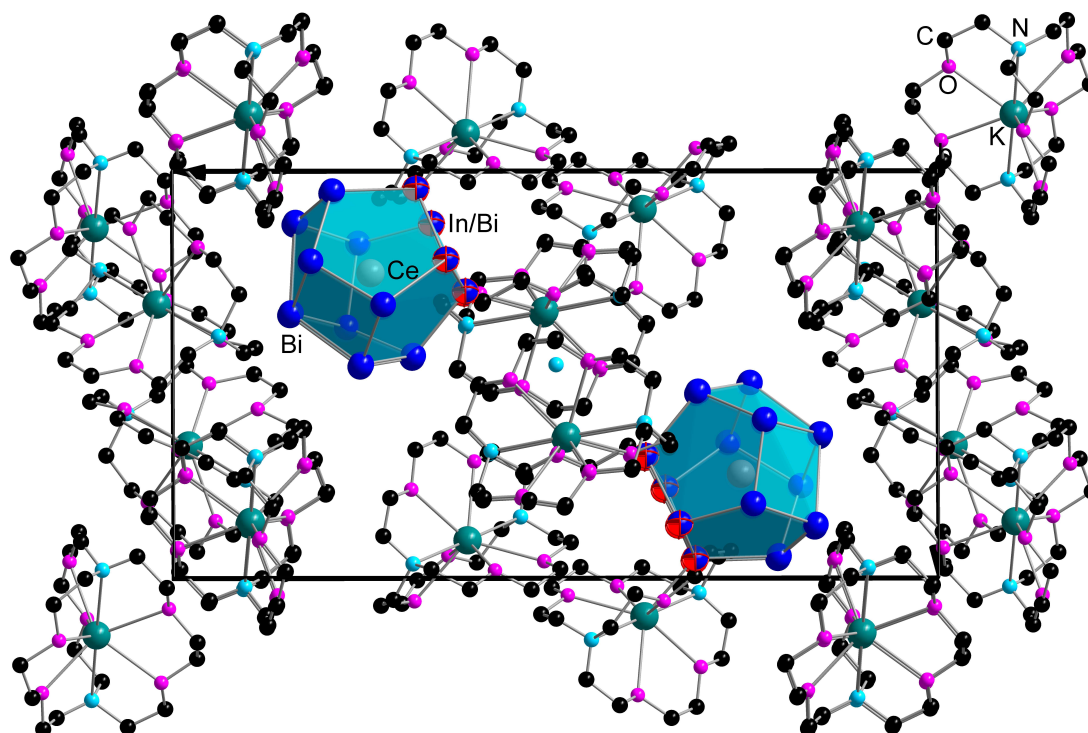


Abbildung 3.20: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung **7**, der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Abbildung von Wasserstoffatomen und Lösungsmittelmolekülen verzichtet (Farbschema: In/Bi(rot-blau), Ce(grau), Bi(blau), O(pink), K(grün), N(türkis), C(schwarz)).

Die Verbindungen **4-6** unterscheiden sich nur wenig voneinander. Auch wenn eine unterschiedliche Anzahl an Lösungsmittelmolekülen kristallisiert, ist in allen Molekülstrukturen der intermetalloide Cluster $\{[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) und eine entsprechende Anzahl an $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$ -Gegenionen zur Ladungskompensation enthalten. Die intermetalloiden Anionen sind in allen Verbindungen durch eine Hülle aus Gegenionen voneinander getrennt, sodass sie nicht direkt miteinander interagieren. Weiterhin sind sie aufgrund des Vorliegens der $\mu\text{-Bi}$ -Brücke ausgeordnet und zeigen allesamt keine Fehlordnung auf den Atompositionen im Cluster. Insofern ist die strukturelle Analyse, die in Kapitel 3.3.1 für das Anion der Verbindung **4** durchgeführt wurde, auch für die Anionen in den Verbindungen **5** und **6** zutreffend.

Nichtsdestotrotz sollen hier noch die kleinen Unterschiede der Clusteranionen der Verbindungen **4-6** und **7** angesprochen werden (Abb. 3.21). In Tabelle 3.5 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgelistet, die Abbildung 3.22 veranschaulicht die Bezeichnung der Positionen im Cluster.

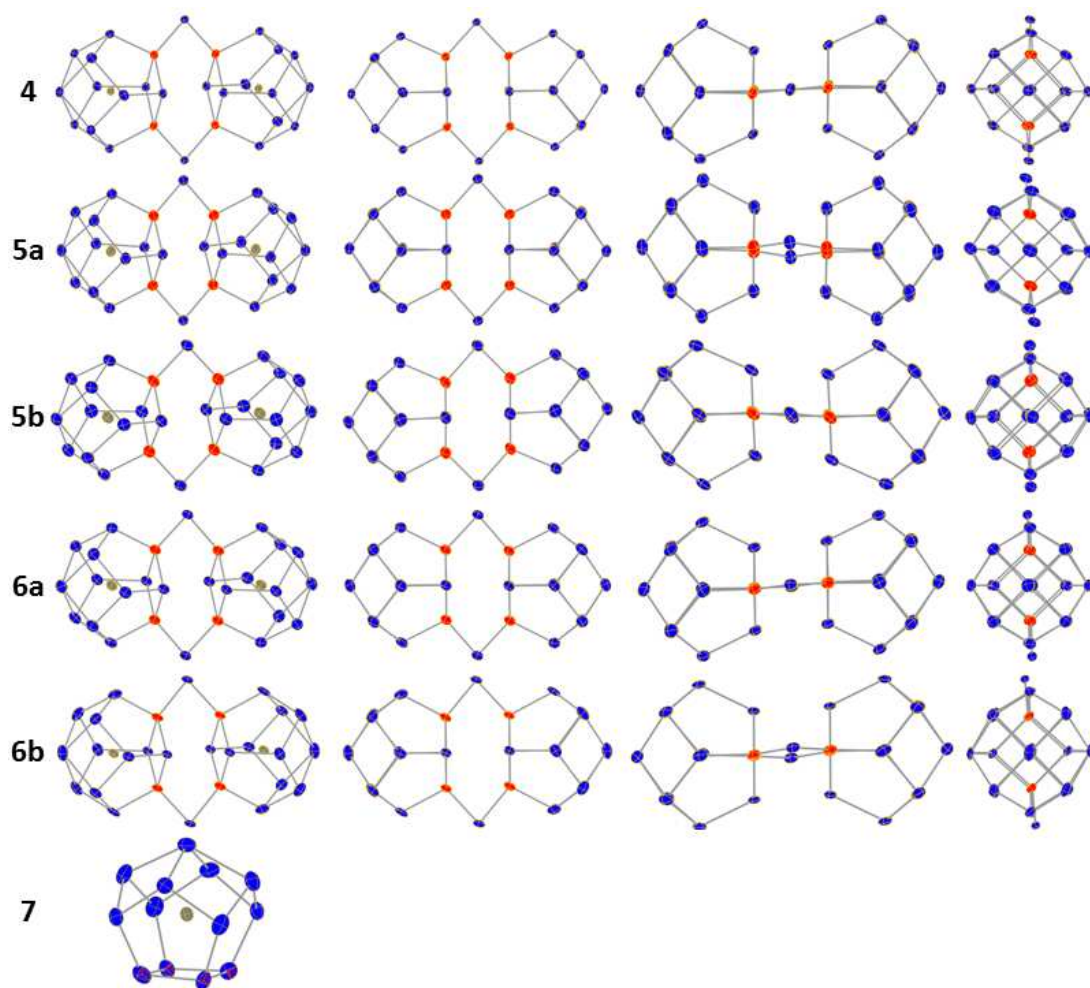


Abbildung 3.21: Intermetalloide Cluster der Verbindungen **4**, **5a**, **5b**, **6a**, **6b** und **7** mit thermischen Auslenkungsparametern in unterschiedlichen Ansichten (50% Wahrscheinlichkeit, Farbschema: In(rot), Ln(grau), Bi(blau), In/Bi(rot-blau), Darstellung der In/Bi-Atome weist auf rotatorische Fehlordnung hin).

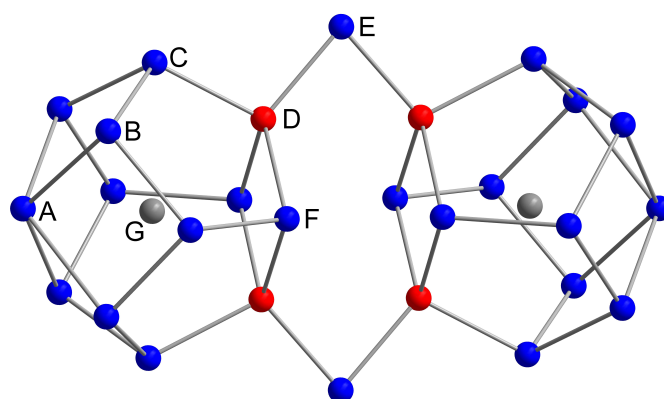


Abbildung 3.22: Clusterpositionen in $\{[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$.

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination
Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

Tabelle 3.5: Tabelle zum Vergleich der wichtigsten Bindungslängen und -winkel in den $\{[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ -Clustern.

	4	5a	5b	6a	6b	7
A-B / Å	3,3263(7)- 3,3847(7)	3,2685(18)- 3,5325(17)	3,248(6)- 3,390(5)	3,3145(13)- 3,3564(12)	3,291(3)- 3,415(3)	3,305(3)- 3,460(3)
B-C / Å	2,9724(9)- 3,0701(7)	2,987(2)- 3,0550(15)	2,940(6)- 3,111(4)	2,9809(13)- 3,0223(12)	2,978(3)- 3,042(3)	2,995(3)- 3,045(2)
C-D / Å	3,0041(10)- 3,0311(10)	2,985(2)- 2,987(3)	2,982(7)- 3,055(5)	2,9665(15)- 2,9750(16)	2,937(4)- 2,971(4)	2,958(3)- 2,992(4)
C-F / Å	2,9849(6)- 3,0054(7)	2,9950(16)- 3,0003(17)	2,981(5)- 3,043(6)	2,9884(10)- 2,9949(11)	2,979(2)- 2,985(3)	– –
D-E / Å	2,8467(9)- 2,8488(9)	2,842(3)- 2,846(3)	2,765(4)- 2,908(4)	2,8448(15)- 2,8452(14)	2,841(4)- 2,844(3)	– –
D-F / Å	3,0189(9)- 3,0496(9)	2,999(2)- 3,029(3)	2,971(4)- 3,062(4)	2,9854(14)- 3,0185(14)	2,991(3)- 3,005(3)	2,946(3)- 3,042(3)
A-Ln / Å	3,1343(8)	3,428(2)	3,141(6)	3,0902(13)	3,074(3)	3,123(3)
B-Ln / Å	3,4599(7)- 3,5018(9)	3,4541(19)- 3,484(3)	3,415(5)- 3,562(5)	3,4565(13)- 3,4694(13)	3,431(3)- 3,462(3)	3,430(3)- 3,488(2)
C-Ln / Å	3,0311(10)- 4,991(9)	3,438(2)- 3,503(2)	3,381(4)- 3,511(5)	3,4280(12)- 3,4853(12)	3,427(3)- 3,464(3)	3,398(2)- 3,476(2)
D-Ln / Å	3,4005(10)- 3,4093(11)	3,379(2)- 3,388(3)	3,320(8)- 3,465(5)	3,3594(16)- 3,3671(17)	3,362(4)- 3,371(4)	– –
F-Ln / Å	3,4187(9)- 3,4287(8)	3,428(2)- 3,440(2)	3,413(5)- 3,455(7)	3,4036(13)- 3,4293(11)	3,424(2)- 3,431(3)	3,384(3)- 3,452(3)
$\angle \text{In1-Bi12-In2'}$	85,15(3)	83,49(7)	86,99(14)	83,87(4)	82,44(10)	–

Die Analyse der Bindungslängen und -winkel offenbart kaum Besonderheiten. Die Bindungslängen sind alle ähnlich mit einer Tendenz zu minimal kleineren Atomabständen in der Clusterhülle bei abnehmendem Lanthanoidionenradius. Allerdings sind die Datensätze der Einkristallstrukturanalysen nicht von gleicher Qualität, sodass die Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln auch hierauf zurückgeführt werden können. Abbildung 3.21 zeigt zum Beispiel, dass die Ellipsoide der einzelnen Atome in unterschiedlichen Clustern bei gleichbleibender Wahrscheinlichkeit eine unterschiedlich starke Ausdehnung haben. Dennoch lässt sich festhalten, dass die geringe Radienabnahme von La^{3+} hin zu Nd^{3+} kaum Einfluss auf die Gestalt des Clusters ausübt. Um eine Änderung wahrnehmen zu können, müssten noch kleine Lanthanoidionen eingesetzt werden. Die Erkenntnisse aus der Studie zu den leicht größeren 13-Atom-Enneaedern aus dem System Lanthanoid-

Blei-Bismut lassen vermuten, dass kaum signifikante Änderungen oder gar Destabilisierungen zu erwarten sind, wenn kleinere Lanthanoidionen verwendet werden würden.

Der markanteste Unterschied zwischen den Clusteranionen ist die unterschiedliche Abweichung von der idealisierten D_{2h} -Symmetrie. Das betrifft zum einen den Winkel, den die Bismutbrücke mit den vertikalen Spiegelebenen bildet. Jener sollte im idealisierten Fall bei 0° beziehungsweise 90° liegen. Diese Abweichung ist in Abbildung 3.22 dargestellt und in den Clustern der Verbindungen **5a**, **6a** und **6b** besonders ausgeprägt. Zum anderen sind die verbrückten Enneaeder durch unterschiedlich lange Bindungen zwischen In1–Bi12 und In2–Bi12' gegeneinander verschoben, sodass die idealisierte D_{2h} -Symmetrie gebrochen wird und der Cluster lediglich nur noch C_{2h} -symmetrisch ist. Jene Abweichung ist in Abbildung 3.21 dargestellt und in den Clustern aller Verbindungen unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Abweichungen lassen sich nur mit Packungseffekten erklären. Tabelle 3.6 listet die kürzesten K... μ -Bi-Abstände bezüglich der Clusteranionen $\{[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ der Verbindungen **4-6** auf.

Tabelle 3.6: Vergleich der kürzesten K... μ -Bi-Abstände in den $\{[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ -Clusteranionen.

Verbindung	K... μ -Bi / Å
4	4,533; 7,849; 8,156; 8,407; 9,919
5a	3,979; 6,976; 7,177
5b	4,482; 7,791; 8,372; 8,427
6a	4,320; 7,233; 7,369; 9,457
6b	4,293; 7,312; 7,785; 9,439

Der Vergleich der kürzesten Abstände zwischen einem Kaliumatom und einem Bismut-Brückenatom in Tabelle 3.6 und der Darstellung der Cluster in Abbildung 3.21 zeigt, dass das nach quantenchemischen Berechnungen (Kapitel 3.3.1) formal einfach negativ geladene μ -Bi-Atom ionische Wechselwirkungen mit dem Kaliumion eingeht. Je kürzer der K... μ -Bi-Abstand, also je stärker die ionische Wechselwirkung ist, desto stärker sind zwei Brücken des [2.2.2]Krypt-Moleküls, welches das Kaliumion umschließt, geöffnet. Die Folge ist ein umso größerer Winkel zwischen der μ -Bi-Brücke und der vertikalen Spiegelebene sowie eine umso stärkere Verzerrung des Clusters.

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

Die Existenz eines nicht Bismutatom-verbrückten Clusters in Verbindung **7** mutet auf den ersten Blick widersprüchlich an. In Kapitel 3.3.1 wurde ausgiebig argumentiert, warum es zu einer Verbrückung zweier 13-Atom-Enneaeder gekommen ist. Die Bindungslängen im Cluster der Verbindung **7** weichen kaum von den Bindungslängen in den verbrückten Enneadern der Verbindungen **4-6** ab. Der negative Ladungsüberschuss an den Indiumatomen kann somit auch ohne μ -Bi-Brücke stabilisiert werden. Interessanterweise beobachtet man auch keine direkte Wechselwirkung eines Indiumatoms mit einem nahen Kaliumion (kleinster Abstand In-K: 6,95 Å). Eine Erklärung könnte mit der Diskussion der „Härte“ des eingelagerten Lanthanoidions gelingen. Das kleinere und damit härtere Ce^{3+} -Ion besitzt im Vergleich zum etwas größeren weicheren La^{3+} -Ion noch mehr die Möglichkeit Elektronendichte am „ In^{2-} “ in das Innere des Clusters zu polarisieren. Diese Verlagerung könnte sich derart stabilisierend auf das Anion auswirken, dass eine μ -Bi-Verbrückung wie in den Clusteranionen der Verbindungen **4-6** nicht mehr notwendig ist. Die Änderung der Härte ist jedoch sehr subtil, sodass auch hier wieder von einem sensiblen Gleichgewicht ausgegangen werden kann. Mit diesem Erklärungsversuch stellt sich die Frage, warum analog mit dem noch härteren Nd^{3+} -Ion kein nicht-verbrückter Cluster gefunden wurde. Die immer gleiche Kristallform und -farbe der Verbindungen **4-7** ist hier als Argument anzubringen. Wahrscheinlich wurde die Verbindung mit nicht-verbrückten Clustern bisher einfach noch nicht gepickt und mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. In diesem Zusammenhang sollte eine Folgestudie ähnlich derer der Lanthanoid-Tetrel-Bismut-Cluster angestrebt werden. Mit dem Einsatz noch kleinerer und noch härterer Lanthanoidionen kann das Gleichgewicht zwischen verbrückter und nicht-verbrückter Cluster möglicherweise hin zu den nicht-verbrückten Anionen verschoben werden.

Das Fehlen einer weiteren Koordination führt jedoch wieder zu der bekannten rotatorischen Fehlordnung, die vorher durch die Verbrückung entschärft werden konnte. Auf der anderen Seite wird keine Koexistenz und Kokristallisation unterschiedlicher Enneaeder beobachtet, sodass **7** die einzige bisher bekannte Verbindung ist, die nur das 13-Atom-Enneaeder enthält. Die Verfeinerung des Datensatzes der Einkristallstrukturanalyse bezüglich des Clusters in Verbindung **7** zeigt auch, dass die Indiumatome lediglich auf den Positionen des basalen Vierrings mit einer Wahrscheinlichkeit von je rund 50% zu finden sind, wie es nach dem in Kapitel 3.3.1 vorgestellten quantenchemischen Analysen auch zu erwarten war. Das Auftreten eines nicht verbrückten Clusters ist gegebenenfalls auch auf die

Synthesebedingungen zurückzuführen. Im Falle der Darstellung von Verbindung **7** war während der Reaktion kein Toluol anwesend. Möglicherweise selektiert diese Parameterveränderung die „monomere“ Clusterverbindung bei der Kristallisation. Dies Fakt sollte in kommenden Studien weiter untersucht werden.

Grundsätzlich muss an dieser Stelle noch einmal auf die Schwierigkeiten im Umgang mit den bereits besprochenen Verbindungen eingegangen werden. Da sowohl das Edukt als auch die Reaktionslösung und die Produkte wasser-, luft- und lichtempfindlich sind, stellen die Synthesen einige Herausforderungen an den Präparator. Die dunkelbraune Farbe und die stets gleiche Form der Einkristalle der erhaltenen Produkte erschweren die Selektion für die Einkristallstrukturanalyse zusätzlich. Es kann hier nicht mit letzter Sicherheit davon ausgegangen werden, dass in den Kristallisationsansätzen der Verbindungen **4-6** nicht auch Kristalle oder nicht kristalliner Feststoff mit unverbrückten Clusteranionen vorgelegen haben. Das nicht verbrückte Anion in **7** ist in jedem Fall eine weitere unerwartete Entwicklung in der spannenden Vielfalt der intermetalloiden Anionen.

Die resultierende Frage nach einer möglichen weiteren Facette, die durch die Substitution des Indiums durch ein anderes Element der Gruppe 13 erfolgt, wird im folgenden Kapitel diskutiert.

3.3.3 Intermetalloide Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gallium-Bismut

Intermetalloide Cluster mit der Elementkombination Samarium-Gallium-Bismut

Nach dem erfolgreichen Einsatz des binären Anions $(\text{InBi}_3)^{2-}$ als Edukt für die Synthese intermetalloider Cluster der Form $\{[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) und $[\text{Ce}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ in ihren $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$ -Verbindungen (Kapitel 3.3.1 und 3.3.2) lag die Idee nahe, das Element Indium gegen einen leichteren oder schwereren Vertreter derselben Hauptgruppe auszutauschen. Der Grundgedanke war, zu untersuchen, wie sich eine höhere (leichteres Homologe) oder niedrigere (schwereres Homologe) Basizität auf die Bildung, Stabilität und Form eines möglicherweise entstehenden intermetalloiden Clusters auswirkt. Für das leichtere Homologe der Gruppe, Gallium, war bereits ein analoges Edukt bekannt $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2(\text{GaBi}_3) \cdot \text{en}$.^[179] Dieses Edukt wurde in Reaktionen mit vergleichbaren Parametern derer getestet, die zu den Verbindungen **4-7** führten.

Darstellung und Einkristallstrukturanalyse von



Als erster Lanthanoid-Komplex wurde $[\text{Sm}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ verwendet. Da erwartet werden konnte, dass die Substitution von Indium gegen Gallium eine Verkleinerung des Raumes für das interstitielle Atom bewirkt, wurde eine Verbindung mit einem Lanthanoidion mittlerer Größe gewählt. Dies sollte sich im Verlauf der Untersuchung als Glücksgriff herausstellen.

Das Sm^{3+} -Ion konnte in einen unverbrückten 13-Atom-Käfig eingebaut werden, unerwarteterweise jedoch in einer ungewöhnlichen Zusammensetzung.^[278, 279] Diese ermöglichte es, von einem anderen Blickwinkel auf den Bildungsprozess zu schauen und weiterführende Erkenntnisse über Bildungsmechanismus und vor allem Reaktivität der Clusteranionen zu sammeln.

Mittels Einkristallstrukturanalyse konnten exakt drei $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$ -Gegenionen pro Clustereinheit und damit eine Gesamtladung des Anions von -3 nachgewiesen werden. Auch hier war die kristallografische Bestimmung des Ga/Bi-Atomverhältnisses durch die für diesen sphärischen Clustertyp typische und zu erwartende Rotationsfehlordnung erschwert. Eine Kombination unterschiedlicher Analysemethoden – sorgfältige Strukturverfeinerung und EDX ($\text{Sm}_{1,00}\text{Ga}_{2,26}\text{K}_{2,96}\text{Bi}_{10,28}$) – ergab schließlich ein Ga/Bi-Atomverhältnis zwischen der erwarteten Zusammensetzung 2/11 (92%) und einem bislang unbekannten Verhältnis 3/10 (8%). Eine für diesen 13-Atom-Cluster gemäß quantenchemischer Rechnungen typische Zuordnung von Formalladungen ergibt nun allerdings eine andere als die über die Zahl der Gegenionen abgeleitete Gesamtladung (siehe Kapitel 3.3.1 und Originalveröffentlichungen).^[243, 255] Demnach bilden „ Ga^{2-} –“, „ Bi^0 –“ Atome sowie eine „ Bi_5^{3-} –“ Kappe und ein Sm^{3+} -Ion den Cluster. Die Summierung führt jedoch nicht zur oben genannten Gesamtladung von -3 , sondern auf die offenbar falschen Formeln „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ oder „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{Bi}_{10}]^{6-}$ “. ESI-MS-Experimente klärten die Situation mit dem Ergebnis einer *Brønstedt*-Säure-Base-Reaktion auf: Es kam offenbar zur Protonierung der Clusteranionen.

Die Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]_{0,9}[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]_{0,1} \cdot en \cdot tol$ (**8**, stöchiometrisch Faktoren auf eine Kommastelle gerundet) enthält neben dem einfach protonierten intermetalloiden Cluster $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ auch eine Minorität (10%) eines dreifach protonierten intermetalloiden Clusters $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$. Abbildung 3.23 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur der Verbindung **8**, Abbildung 3.24 die intermetalloiden Clusteranionen $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ und $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ der Verbindung **8**.

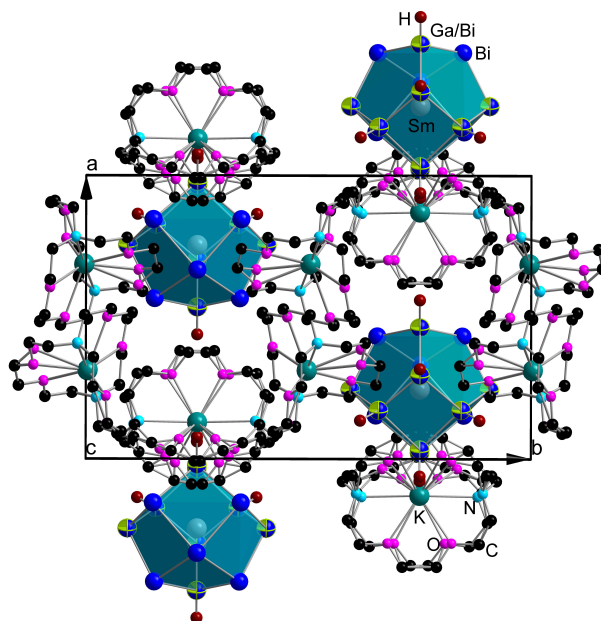


Abbildung 3.23: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung **8**, der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Abbildung von Lösungsmittelmolekülen und Wasserstoffatomen an den [2.2.2]Krypt-Molekülen verzichtet (Farbschema: Ga/Bi(limettenfarben-blau), Sm(grau), Bi(blau), O(pink), K(grün), N(türkis), C(schwarz), H(braun)).

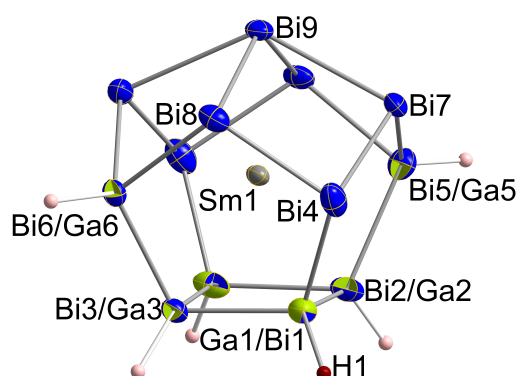


Abbildung 3.24: Intermetalloide Cluster der Verbindung **8** – $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ und $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$. Dargestellt ist die gemittelte Zusammensetzung $[\text{Sm}@\text{Ga}_{2,1}\text{H}_{1,2}\text{Bi}_{10,9}]^{3-}$ mit thermischen Auslenkungsparametern (50% Wahrscheinlichkeit). Insgesamt 1,2 Protonen sind auf idealisierten Positionen an sechs angrenzenden Atompositionen berechnet. Diese sechs mit insgesamt 3,9 Bi- und 2,1 Ga-Atomen besetzten Positionen sind zweifarbig. Die Majoritätskomponente $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ ist durch Erstnennung des Ga-Atoms, andere Farbwahl sowie eine nicht-transparente Darstellung des H-Atoms hervorgehoben (Farbschema: Ga(limettenfarben-blau), H1(braun, nicht transparent), Bi(blau-grün), vollbesetzte Positionen Bi4 und Bi7-Bi9 Bi(blau), Sm(grau)).

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

Die intermetalloiden Cluster in **8** entsprechen wiederum der Enneaeder-Architektur (kristallografische C_s -Symmetrie), die bereits aus den Kombinationen Ln-Sn-Bi und Ln-Pb-Bi^[243, 245] und den Verbindungen **4-7** bekannt sind.^[255] Die Bindungslängen in den Clusteranionen $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ und $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Tabelle 3.7: Bindungslängen in $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ und $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$.

Atome	Bindungslängen / Å
Bi9–Bi7,8	3,3225(4)-3,3313(4)
Bi7,8–Ga/Bi	2,9876(4)-3,0178(5)
Ga/Bi–Ga/Bi	2,750(4)-3,0100(4)
Bi9–Sm1	3,0464(6)
Bi7,8–Sm1	3,4050(5)-3,4306(4)
Bi/Ga–Sm1	3,2370(3)-3,4134(6)

Eine Strukturverfeinerung unter Einbeziehung freier Variablen und quantenchemische Studien stimmen in der Verteilung der zwei beziehungsweise drei Ga-Atome auf den in Abbildung 3.24 gezeigten Atompositionen in den Clusteranionen der Verbindung **8** überein. Die Verteilung, für das Enneaeder mit zwei Galliumatomen deckt sich auch mit der in den intermetalloiden Clustern der Verbindungen **4-7**. Die beiden der Ga-Atome, die in beiden anionischen Spezies auftreten, sind innerhalb der basalen Vierecksfläche (Ga1/Bi1-Ga3/Bi3) fehlgeordnet. Die Ga/Bi-Besetzungsfaktoren (site occupation factors, s.o.f.) sind (gerundet) auf allen Positionen der Vierecksfläche 0,5:0,5. Das dritte Ga-Atom in $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ ist über zwei angrenzende Atompositionen (Ga5/Bi5, Ga6/Bi6, s.o.f. jeweils 0,03:0,97) fehlgeordnet. Die verbleibende angrenzende Atomposition ist ausschließlich mit einem Bismutatome besetzt (Bi4). Analog den Clustern der Verbindungen **4-7** wird auch hier aus Gründen der Energieminimierung im vorliegenden Anion die „Kappe“ lediglich durch fünf Bismutatome gebildet (Tab. 3.8). Die Positionen der H-Atome, die direkt an die Ga-Atome gebunden sind, ließen sich aufgrund der Fehlordnung letzterer und der Nähe zum Schweratomgerüst nicht über die Fourier-Analyse lokalisieren und wurden auf idealisierte Positionen an die genannten Ga-Atome fixiert. Die s.o.f. wurden entsprechend angepasst, woraus eine Gesamtzahl von 1,2 H-Atomen resultierte. Die Eigenschaften des Anions und seiner Bildung, die Existenz von H-Atomen sowie weitere Besonderheiten gegenüber bisher bekannten verwandten Clustern wurden durch weitere Analysemethoden – ESI-MS, EI-MS, GC-MS, FT-IR, NMR und Rechnungen mittels DFT-Methoden – ausgie-

big untersucht und bestätigt.

$[\text{Sm}@\text{Ga}_u\text{H}_v\text{Bi}_w]^{3-}$ – massenspektrometrische Studien

Das im Anionenmodus aufgenommene ESI-MS-Spektrum einer frischen Lösung von **8** in *dmf* zeigt Signale beider Clusteranionen – $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ und $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ – mit etwa gleichen Intensitäten (Abb. 3.25). Die gleich große Intensität widerspricht dem Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse, in welcher $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ eindeutig dominiert. Ähnliche Beobachtungen wurden allerdings auch schon an anderen Verbindungen gemacht und können darauf zurückgeführt werden, dass in den Einkristallen offenbar häufig eine andere Zusammensetzung vorliegt, als im mikrokristallinen/pulverförmigen Kopräzipitat.^[193, 240, 242–245, 255, 280] Für die ESI-MS-Untersuchung wird immer einer Mischung aus einkristallinem Material und pulverförmigem Bulk verwendet, was die Abweichungen erklärt.

Abbildung 3.25b zeigt, dass die Signale der Cluster in drei Paaren auftreten. Das Signal des leichteren Anions entspricht immer dem Cluster mit dem Ga:Bi-Verhältnis 3:10 und das Signal des schweren immer dem des Anions mit einem Verhältnis von 2:11. Das Auftreten dreier Signal-Paare wird durch eine unterschiedliche Anzahl an $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$ -Gegenionen hervorgerufen, mit denen die Anionen zusammen detektiert werden: Entweder ohne Gegenionen (Abb. 3.25b links), mit einen (dominant, Abb. 3.25b mitte) oder zwei Gegenionen (Abb. 3.25b rechts). Die Peaks sind in perfekter Übereinstimmung mit den Simulationen der Clusteranionen mit drei Protonen (für das Ga:Bi-Verhältnis 3:10) beziehungsweise einem Proton (für das Ga:Bi-Verhältnis 2:11). Die eingeschobenen Spektren in Abbildung 3.25b verdeutlichen dies. Für die Simulation wurden hierbei auch kleine Mengen partiell deprotonierter Cluster berücksichtigt, um die beobachteten Isotopenmuster exakter zu modellieren. Alle im Spektrum auftretenden Spezies haben unabhängig von ihrer Originalladung unter ESI-MS-Bedingungen eine Ladung von -1 , was für entsprechende Experimente mit intermetalloiden Clustern typisch ist. Somit können Cluster mit ursprünglich unterschiedlicher Ladung durchaus nebeneinander detektiert werden, solange sie anionischer Natur sind. Die ESI-MS-Spektren der frischen Lösung beweisen die Koexistenz zweier protonierter Cluster, die sich aus der Lösung in die Gasphase transferieren lassen. In später aufgenommenen ESI-MS-Spektren sind höhere Fragmentierungstendenzen erkennbar. Ein ESI-MS-Spektrum, dass kleinere m/z -Werte abdeckt, zeigt weitere kleine Anionen, zum Beispiel Bi_2^{2-} ,^[110, 111] die mögliche Nebenprodukte der Reaktion zu Verbindung **8** darstellen.

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

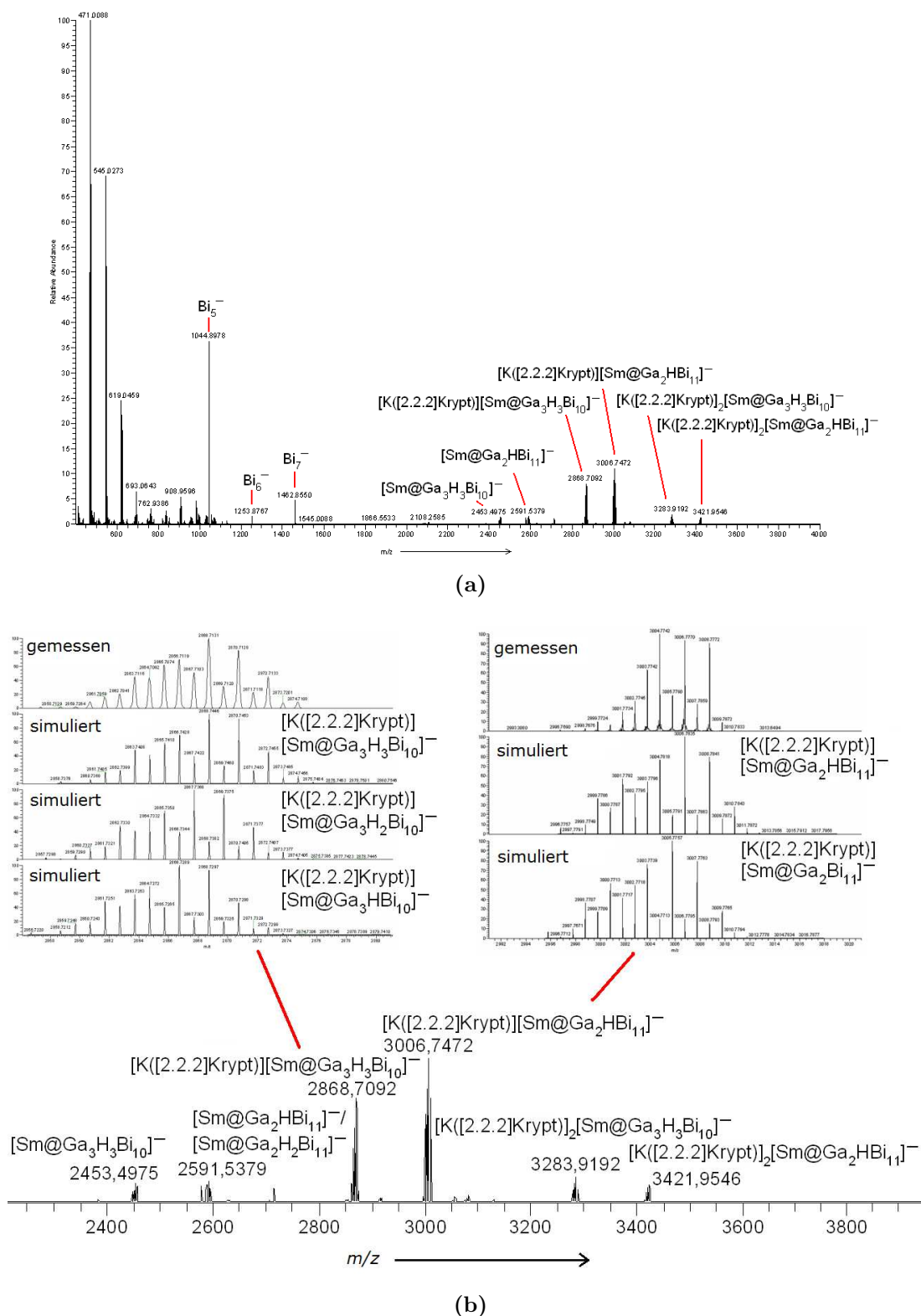


Abbildung 3.25: Übersichts-Spektrum (a) und Ausschnitt ((b) 2400 - 3500 m/z) einer hoch aufgelösten ESI-MS-Messung der Verbindung **8** in *dmf* und die Simulation unterschiedlicher, möglicher Fragmente. Spektrenaufnahme direkt nach Auflösen von Einkristallen und Bulk-Material der Verbindung **8** in *dmf*.

$[\text{Sm}@\text{Ga}_u\text{H}_v\text{Bi}_w]^{3-}$ – quantenchemische Studien

Um die Existenz und die Position der Protonen in den Clusteranionen näher zu untersuchen, wurden mittels quantenchemischer Methoden zunächst alle möglichen Isomere einem hypothetischen deprotonierten Variante der dominanten Cluster-Spezies, „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “, berechnet. Abbildung 3.26 fasst die Ergebnisse dieser Rechnungen zusammen. Isomer 2, Isomer 5 und Isomer 10 präsentieren sich in einem relativen Energiebereich von 10 kJ/mol am stabilsten. Dies deckt sich mit den Ergebnissen früherer Studien zu verwandten Clusteranionen.^[243, 255]

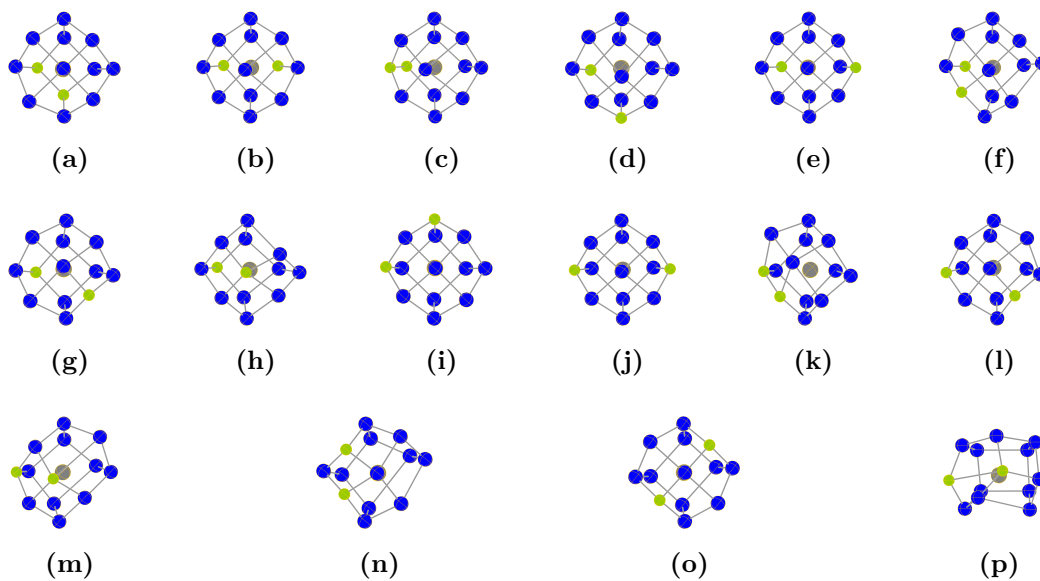


Abbildung 3.26: Relative Energien und Strukturen der 16 möglichen Isomere des hypothetischen deprotonierten Anions „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ $\Delta E(\text{Isomer X} - \text{Isomer 2})$ mit Bezug zum Isomer der globalen Minimumsstruktur (Isomer 2) (Farbschema: Ga(limettifarben), Sm(grau), Bi(blau)). Die Anordnung der Isomere basiert auf den Gallium-Positionen: (a) Isomer 1 $\Delta E = 51,48$ kJ/mol, (b) Isomer 2 $\Delta E = 0$ kJ/mol, (c) Isomer 3 $\Delta E = 81,46$ kJ/mol, (d) Isomer 4 $\Delta E = 33,77$ kJ/mol, (e) Isomer 5 $\Delta E = 4,68$ kJ/mol, (f) Isomer 6 $\Delta E = 33,67$ kJ/mol, (g) Isomer 7 $\Delta E = 41,28$ kJ/mol, (h) Isomer 8 $\Delta E = 97,12$ kJ/mol, (i) Isomer 9 $\Delta E = 37,83$ kJ/mol, (j) Isomer 10 $\Delta E = 9,81$ kJ/mol, (k) Isomer 11 $\Delta E = 85,52$ kJ/mol, (l) Isomer 12 $\Delta E = 39,30$ kJ/mol, (m) Isomer 13 $\Delta E = 90,42$ kJ/mol, (n) Isomer 14 $\Delta E = 38,89$ kJ/mol, (o) Isomer 15 $\Delta E = 61,40$ kJ/mol und (p) Isomer 16 $\Delta E = 78,20$ kJ/mol.

Nach den Berechnungen der unprotonierten Clusteranionen wurden die drei energieärmsten Isomere 2, 5 und 10 ausgewählt. Diese wurden an jeweils einem der

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

Galliumatome protoniert. Bei Isomer 5, dessen Galliumatome nicht-äquivalente Positionen besetzen, entstanden so zwei unterschiedlich protonierte Isomere. Anschließend wurde erneut für alle Isomere eine simultane Geometrie- und Energieoptimierung durchgeführt. Wie erwartet, handelt es sich hier beim protonierten Isomer 2H um die globale Minimumsstruktur für $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ (Abb. 3.27).

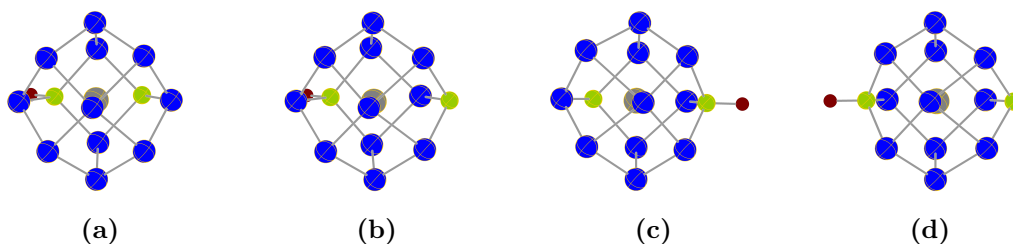


Abbildung 3.27: Relative Energien und Strukturen der vier möglichen Isomere des Anions $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ $\Delta E(\text{Isomer XH} - \text{Isomer 2H})$ mit Bezug zum Isomer der globalen Minimumsstruktur (Isomer 2H) (Farbschema: Ga(limettenfarb), Sm(grau), Bi(blau), H(braun)): (a) Protoniertes Isomer 2H $\Delta E = 0$ kJ/mol, (b) Protoniertes Isomer 5H.1 $\Delta E = 17,34$ kJ/mol, (c) Protoniertes Isomer 5H.2 $\Delta E = 295,19$ kJ/mol und (d) Protoniertes Isomer 10H $\Delta E = 31,55$ kJ/mol.

Diese Ergebnisse lassen sich analog auf das in Verbindung **8** untergeordnet auftretende Anion $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ und dessen hypothetischen unprotonierten Verwandten, „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{Bi}_{10}]^{6-}$ “, übertragen.

Hierfür wurde eine alternierende Gallium-Bismut-Besetzung des basalen Vierecks analog Isomer 2 gewählt. Das dritte Galliumatom wurde im darüber liegenden Vierring positioniert. So ergeben sich jeweils zwei Isomere für „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{Bi}_{10}]^{6-}$ “ und $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$: Mit (Isomer 1 und Isomer 1H) oder ohne Ga–Ga-Bindung (Isomer 2 und Isomer 2H). Die relativen Energien favorisieren Isomer 2 mit $\Delta E = -16$ kJ/mol und Isomer 2H mit $\Delta E = -31$ kJ/mol gegenüber Isomer 1 und Isomer 1H. Tabelle 3.8 vergleicht die interatomaren Abstände der Clusteranionen in Verbindung **8** aus der Einkristallstrukturanalyse mit denen der berechneten, globalen Minimumsstrukturen der hypothetischen unprotonierten Cluster „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ und „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{Bi}_{10}]^{6-}$ “ und denen der protonierten Cluster $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ und $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$. Die in Tabelle 3.8 mit A-D bezeichneten Positionen in den Clustern sind Abbildung 3.28 zu entnehmen.

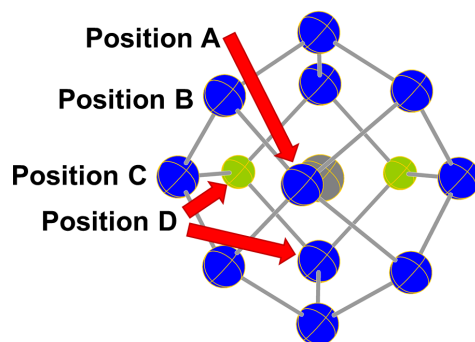


Abbildung 3.28: Zuweisung der vier unterschiedlichen Atom-Positionen (A-D) in den Clusteranionen der Verbindung **8**. Die Positionsbezeichnungen finden Verwendung in Tabelle 3.8 und sind am Beispiel des Isomers 2 von „[Sm@Ga₂Bi₁₁]⁴⁻“ dargestellt.

Tabelle 3.8: Vergleich der experimentell bestimmten Clusterstrukturen der Verbindung **8** mit denen der berechneten unterschiedlichen Isomeren mit verschiedenen Ga/Bi-Positionen mit oder ohne Wasserstoffatomen. Zusätzlicher Vergleich der relativen Energien ΔE (Isomer 1 – Isomer 2) oder ΔE (Isomer 1H – Isomer 2H). Deutlich abweichende Unterschiede in den Bindungslängen mit $\geq 0,17$ Å sind farblich gekennzeichnet (grün: zu kurz, rot: zu lang).

Ion	Experiment	Isomer 2 DFT	Isomer 1 DFT	Isomer 2 DFT	Isomer 2H DFT	Isomer 1H DFT	Isomer 2H DFT
Bild							
A–B	3,323 Å;	3,149 Å;	3,300 Å;	3,186 Å;	3,208 Å;	3,233 Å;	3,150 Å;
		3,156 Å;	3,367 Å;	3,261 Å;	3,254 Å;	3,261 Å;	3,169 Å;
	3,331 Å	3,747 Å;	3,408 Å;	3,576 Å;	3,447 Å;	3,443 Å;	3,640 Å
○		3,757 Å	3,504 Å	3,646 Å	3,507 Å	3,446 Å	3,715 Å
	3,327 Å	3,452 Å	3,395 Å	3,417 Å	3,354 Å	3,345 Å	3,419 Å
B–C	2,988 -	3,005 -	2,818 -	2,791 -	3,013 -	2,822 -	2,831 -
	3,018 Å	3,118 Å	3,129 Å	3,144 Å	3,099 Å	3,065 Å	3,076 Å
C–D	2,850 -	2,833 -	2,618 -	2,809 -	2,849 -	2,581 -	2,785 -
	2,936 Å	3,028 Å	3,055 Å	3,034 Å	3,034 Å	3,043 Å	3,011 Å
D–D	2,750 Å;	2,886 -	2,903 -	2,908 -	2,862 -	2,854 -	2,835 -
	3,010 Å	2,896 Å	2,935	2,951 Å	2,907 Å	2,885 Å	2,866 Å
ΔE	-	-	+16,0 kJ/mol	0 kJ/mol	-	+31,0 kJ/mol	0 kJ/mol

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

Ein Fehlen der Protonen führt zur Konvergenz der Strukturen mit deutlich verlängerten Bindungen (Elongationen um mehr als 0,40 Å oder Verkürzung um weniger als 0,17 Å), im Falle der Bi7/8–Bi9-Kanten in der (Bi₅)-Kappe sogar bis zum Bindungsbruch. Für den höher geladenen, hypothetischen Cluster „[Sm@Ga₃Bi₁₀]^{6–}“ ist die Situation beim energetisch bevorzugten Isomer 2 sogar noch ausgeprägter. Die Verzerrung wird durch die Protonierung zur einfach (zwei Galliumatome) beziehungsweise dreifach (drei Galliumatome) protonierten Spezies deutlich reduziert. Im Falle von [Sm@Ga₃H₃Bi₁₀]^{3–} bleibt die Verzerrung in der (Bi₅)-Kappe im Isomer 2H erhalten. Nichtsdestotrotz bleibt das Isomer 2H sowohl energetisch ($\Delta E = 31,0$ kJ/mol) als auch nach Analyse der durchschnittlichen Bindungslängen gegenüber Isomer 1H präferiert.

Für die Analyse der Bindungssituation wurden die LMOs der Clusteranionen [Sm@Ga₂HBi₁₁]^{3–} (Isomer 2H) und [Sm@Ga₃H₃Bi₁₀]^{3–} (Isomer 2H) berechnet. Repräsentative LMOs sind in den Abbildungen 3.29 und 3.30 dargestellt.

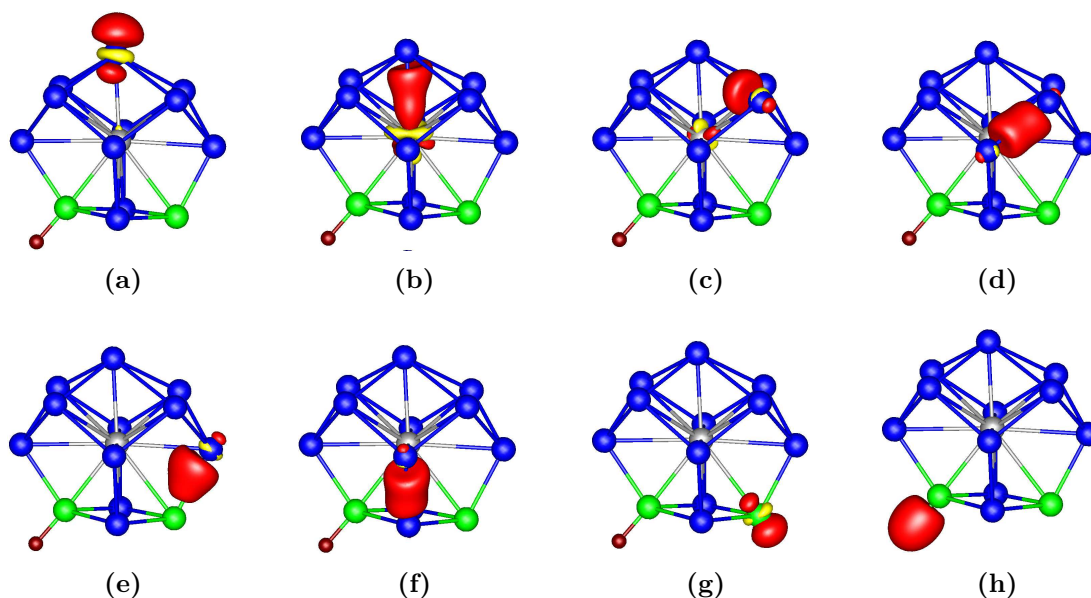


Abbildung 3.29: Repräsentative LMOs des berechneten [Sm@Ga₂HBi₁₁]^{3–}-Clusteranions (Isomer 2H). Amplituden sind bei 0,1 a.u. dargestellt (Farbschema: Ga(limettenfarben), Sm(grau), Bi(blau), H(braun)). Die abgebildeten LMOs repräsentieren folgende Bindungen in [Sm@Ga₂HBi₁₁]^{3–}, Isomer 2H (Abb. 3.29): (a) und (b) zwei freie Elektronenpaare am apikalen Bismutatome, (c) die stark polarisierte Bi–Bi-Bindung zwischen den Positionen A und B, (d) die homöopolare Bi–Bi-Bindung zwischen den Positionen B und C, (e) die polarisierte Ga–Bi-Bindung zwischen den Positionen C und D, (f) die homöopolare Bi–Bi-Bindung zwischen den Positionen C und D, (g) das freie Elektronenpaar am unprotonierten Galliumatom und (h) die nahezu homöopolare Ga–H-Bindung.

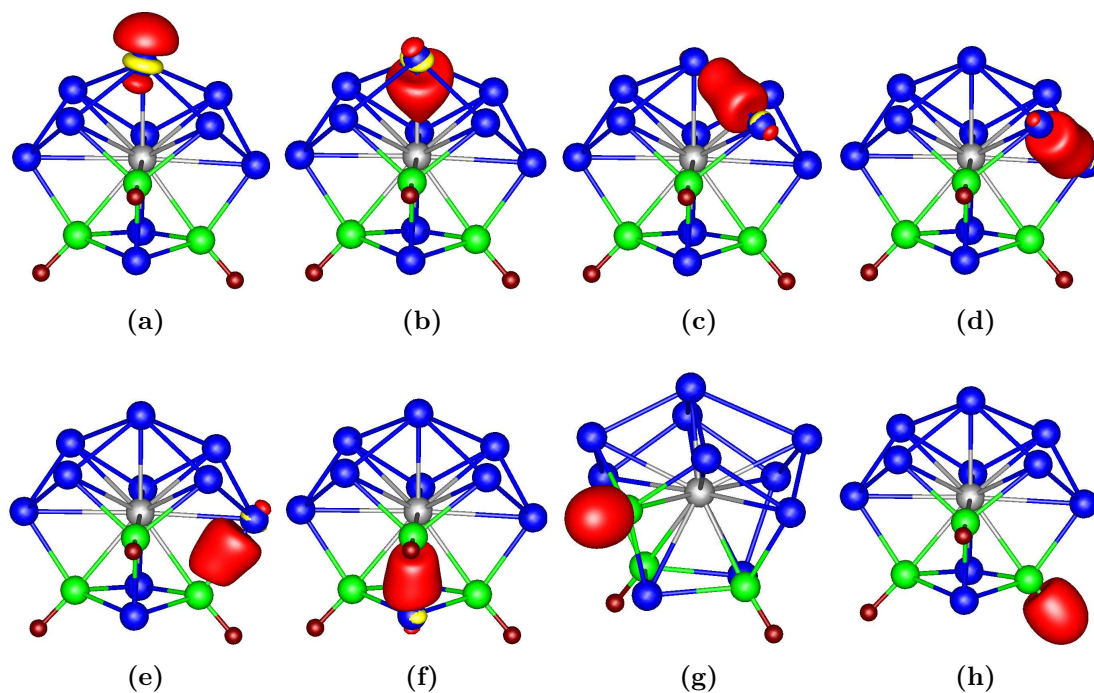


Abbildung 3.30: Repräsentative LMOs des berechneten $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ -Clusteranions (Isomer 2H). Amplituden sind bei 0,1 a.u. dargestellt (Farbschema: Ga(limettenfarben), Sm(grau), Bi(blau), H(braun)). Die abgebildeten LMOs repräsentieren folgende Bindungen in $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$, Isomer 2H (Abb. 3.30): (a) und (b) zwei freie Elektronenpaare am apikalen Bismutatome, (c) die stark polarisierte Bi–Bi-Bindung zwischen den Positionen A und B, (d) die homöopolare Bi–Bi-Bindung zwischen den Positionen B und C, (e) und (f) zwei unterschiedlich polarisierte Ga–Bi-Bindungen zwischen den Positionen C und D, (g) die nahezu homöopolare Ga–H-Bindung an Position C und (h) die nahezu homöopolare Ga–H-Bindung an Position D.

Der Vergleich der zwei berechneten Clusteranionen zeigt, dass der Grad der Protonierung generell die Heteropolarität im Cluster, besonders der Ga–Bi-Bindungen, verringert. Die Bindungsanalyse gleicht denen der bereits beschriebenen 13-Atom-Enneaeder (Kapitel 3.3.1 und 3.3.2).^[243] Es existieren formal drei Typen von Bismutatomen: Einmal „Bi⁺“ mit zwei freien Elektronenpaaren (Position A), Bismutatome an Position B mit stark polarisierten Bi(A)–Bi(B)-Bindungen (formal „Bi[–]“) und neutrale Bismutatome mit zumeist homöopolaren Bindungen (Position C und D). Wie die neutralen Bismutatome haben auch die Galliumatome, sofern unprotoniert, ein freies Elektronenpaar (formal „Ga^{2–}“). Die protonierten Galliumatome weisen stattdessen eine homöopolare Ga–H-Bindung auf. Das interstitielle Samariumatom trägt nicht signifikant zu den kovalenten Bindungen bei (formal „Sm³⁺“). Allerdings polarisiert es die Clusterhülle stark – mehr, als es

bisher bei den intermetalloiden 13-Atom-Käfigen beobachtet wurde.

Die Passgenauigkeit eines 13-Atom-Enneaeders gelangt in der Elementkombination Ga-Bi-Ln allmählich an seine Grenzen. Die anderen bekannten 13-Atom-Käfige $[\text{Ln}@\text{Tt}_4\text{Bi}_9]^{4-}$, $[\text{Ln}@\text{Tt}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ oder „ $[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ (gegebenenfalls auch als Fragment der verbrückten $\{[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ -Cluster) weisen einen Durchmesser von 5,74-5,86 Å gemessen vom apikalen Bismutatatom zum Zentrum der basalen Vierecksfläche auf. Das Clusteranion in Verbindung **8** hat nur noch einen Durchmesser von 5,66 Å, was auf einen engeren Innenraum hinweist. Neben der genannten Polarisierung der Elektronendichte der Bindungen zwischen den Hauptgruppenelementen hin zum Ln^{3+} -Ion scheint es als zweite Konsequenz hier zwingend erforderlich zu sein, die lokal stark konzentrierte Elektronendichte an den Galliumatomen über terminale Liganden, wie Wasserstoffatome, zu delokalisieren.

$[\text{Sm}@\text{Ga}_u\text{H}_v\text{Bi}_w]^{3-}$ – magnetische und kernresonanzmagnetische Studien

Es stellte sich die Frage, ob die Protonen an den Clusteranionen mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden können. Die Clusterhülle aus Gallium- und Bismutatomen ist nach quantenchemischen Studien (siehe oben) geschlossenschalig. Die Samariumionen (Sm^{2+} oder Sm^{3+}) hingegen sind paramagnetisch. Für die Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie ist jedoch die Oxidationsstufe des Samariums von entscheidender Bedeutung. Während Sm^{3+} -Ionen nur schwach paramagnetisch sind und ähnlich wie rein diamagnetische Verbindungen (z. B. mit La^{3+} -Ionen) keine relevante Signalverschiebung und Signalverbreiterung hervorrufen, ist bei Sm^{2+} genau das Gegenteil – eine starke Beeinflussung und Verschiebung – der Fall.^[281, 282]

Durch Messung der magnetischen Suszeptibilität χ gegen die Temperatur konnte bestätigt werden, dass es sich bei dem interstitiellen Samariumatom in den Clustern der Verbindung **8** zweifelsfrei um Sm^{3+} -Ionen handelt (Abb. 3.31). Die Verbindung **8** ist zu 94,8% diamagnetisch mit einer diamagnetischen Suszeptibilität von rund $-1,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von $-(\text{MW} \cdot 10^{-6}/2) \text{ cm}^3/\text{mol}$ [$-1,99 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$]. Bei der Untersuchung wurde eine kleine paramagnetische Verunreinigung von 5,2% mit einem Spin von $S = 1/2$ detektiert. Weiterführenden NMR-Studien stand somit nichts im Weg.

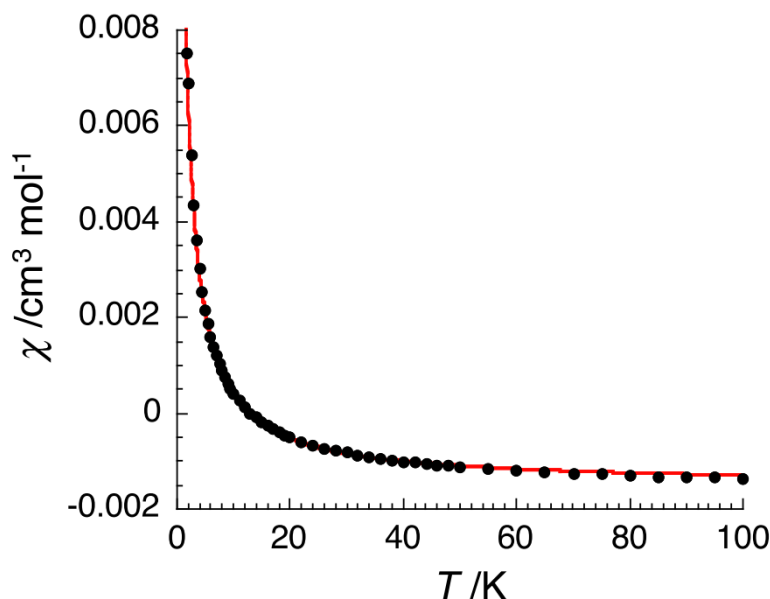
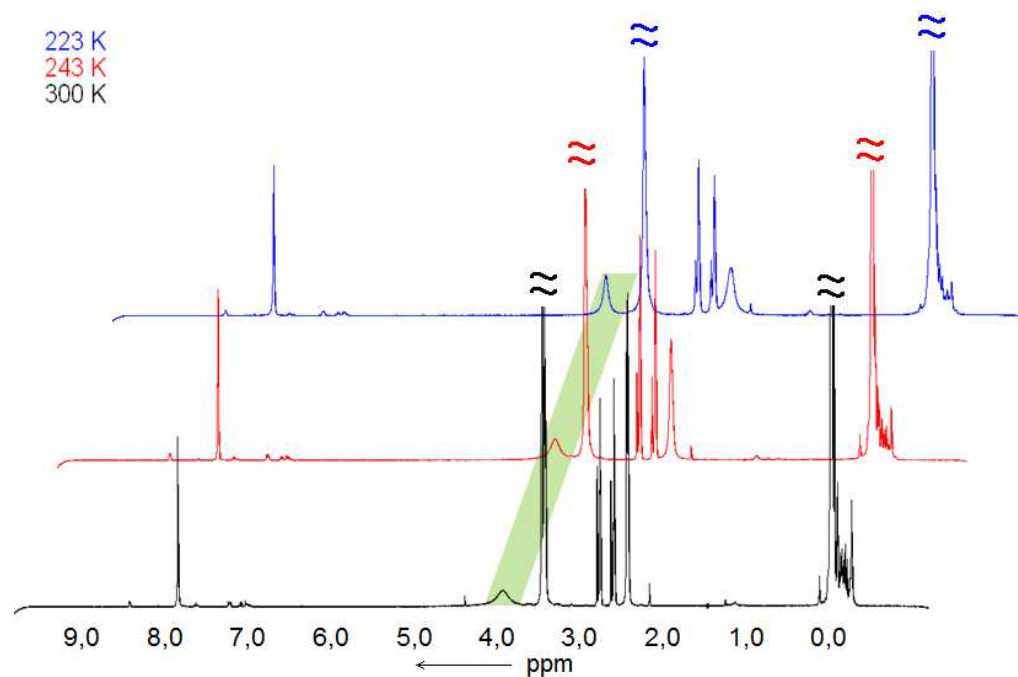


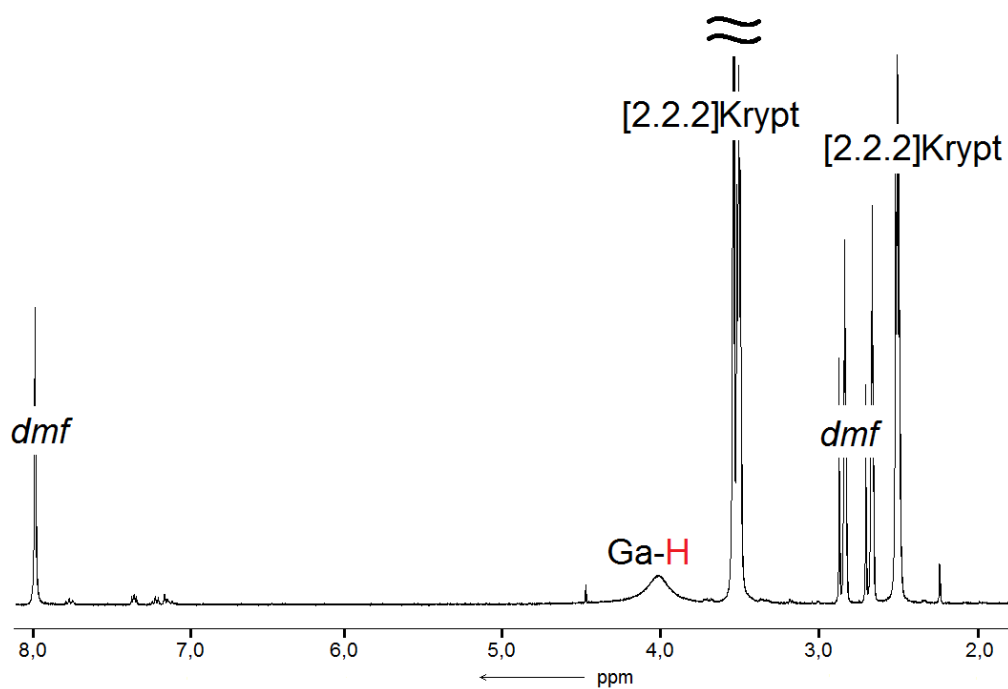
Abbildung 3.31: Magnetische Suszeptibilität χ der Verbindung **8** in Abhängigkeit von der Temperatur T in einem Temperaturbereich zwischen 0 und 100 K. Die rote Kurve ist die beste Ausgleichsfunktion unter Verwendung des *Curie-Weiss*-Gesetzes mit $C = 0,0198 \text{ cm}^3\text{K/mol}$, $\theta = -0,35 \text{ K}$ und $\chi_{dia} = -0,0015 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Aufgrund des Ergebnisses der Messung der magnetischen Suszeptibilität von Verbindung **8** konnte davon ausgegangen werden, dass die direkt an den Galliumatomen bindenden Wasserstoffatome mittels ^1H -NMR-Spektroskopie einer frischen Lösung von **8** in dmf_{D7} identifiziert werden können (Abb. 3.32b). Neben den scharfen Signalen von $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$ ($\delta_{NCH_2} = 2,60 \text{ ppm}$ und $\delta_{OCH_2} = 3,54 \text{ ppm}$) und dmf -Molekülen ($\delta = 2,78 \text{ ppm}$; $2,95 \text{ ppm}$; $8,04 \text{ ppm}$) kann ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4,03 \text{ ppm}$ beobachtet werden, welches bei Temperaturerniedrigung schmaler wird (Abb. 3.32a). Dieses Signal wird den direkt an ein Galliumatom gebundenen Wasserstoffatomen zugewiesen. Wie bereits beschrieben, besitzt das interstitielle Sm^{3+} -Ion keinen nennenswerten Einfluss auf die Protonenresonanz im ^1H -NMR-Spektrum.^[283–285] Die Verbreiterung des Signals ist daher vermutlich das Resultat der Kupplung mit den direkt benachbarten ^{69}Ga - und ^{71}Ga -Atomen (beide Kernspin $I = 3/2$)^[286] und die Folge des dynamischen Verhaltens der Wasserstoffatome. Dies spiegelt sich in der Temperaturabhängigkeit des Signals wider, das mit sinkender Temperatur schärfer wird (Abb. 3.32a). Die frische Reaktionslösung zeigte in der ^{71}Ga -NMR-Spektroskopie ein Edukt-Signal bei -708 ppm , das während der Reaktion verschwand.

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination
Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut



(a)



(b)

Abbildung 3.32: Temperaturabhängige Übersichts- ^1H -NMR-Spektren von Einkristallen der Verbindung **8** in $\text{dmf-}D_7$ bei 223, 243 und 300 K (a) und ein Ausschnitt aus dem Spektrum bei 300 K bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1,8\text{--}8,1$ ppm (b).

Die Aufnahme eines Signales im Verlauf des Kristallisationsprozesses misslang und auch die Galliumatome einer frisch gelösten einkristallinen Probe von Verbindung **8** zeigen keine Resonanz. Vermutlich führt die Kopplung mit den benachbarten Bismutatomen (Kernspin $I = 9/2$) zu einer immensen Signalverbreiterung.

$[\text{Sm}@\text{Ga}_u\text{H}_v\text{Bi}_w]^{3-}$ – infrarotspektroskopische Studien

Der KBr-Pressling handverlesener Einkristalle der Verbindung **8** weist im FT-IR-Spektrum eine relativ breite, um $\tilde{\nu} = 1633,29 \text{ cm}^{-1}$ zentrierte Bande zwischen $\tilde{\nu} = 1560 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1685 \text{ cm}^{-1}$ auf (Abb. 3.33).

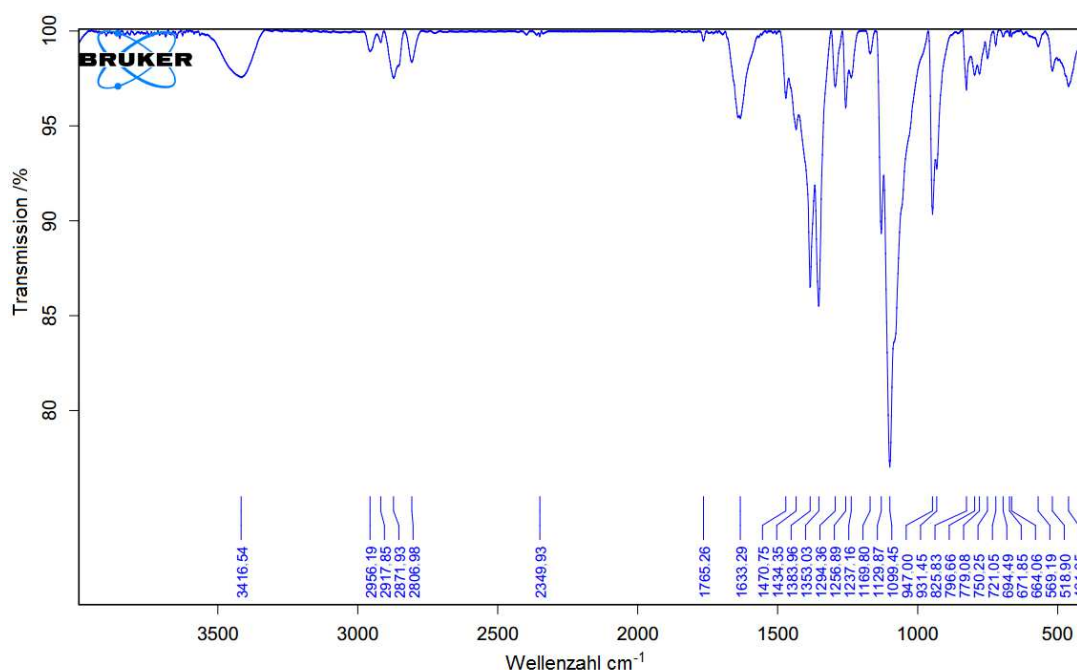


Abbildung 3.33: FT-IR-Spektrum einer getrockneten Probe der Verbindung **8**. Aufgenommen im Transmissions-Modus zwischen 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} .

Diese recht breite Bande lässt sich der Ga-H-Streckschwingung zuordnen, wie quantenchemische Rechnungen unter Anwendung von DFT-Methoden zeigen (Abb. 3.34). Man berechnet für $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ eine Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 1672 \text{ cm}^{-1}$ und für $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 1655 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 1682 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1694 \text{ cm}^{-1}$ (Isomer 1H) beziehungsweise $\tilde{\nu} = 1664 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 1694 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1701 \text{ cm}^{-1}$ (Isomer 2H) (Abb. 3.34).

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

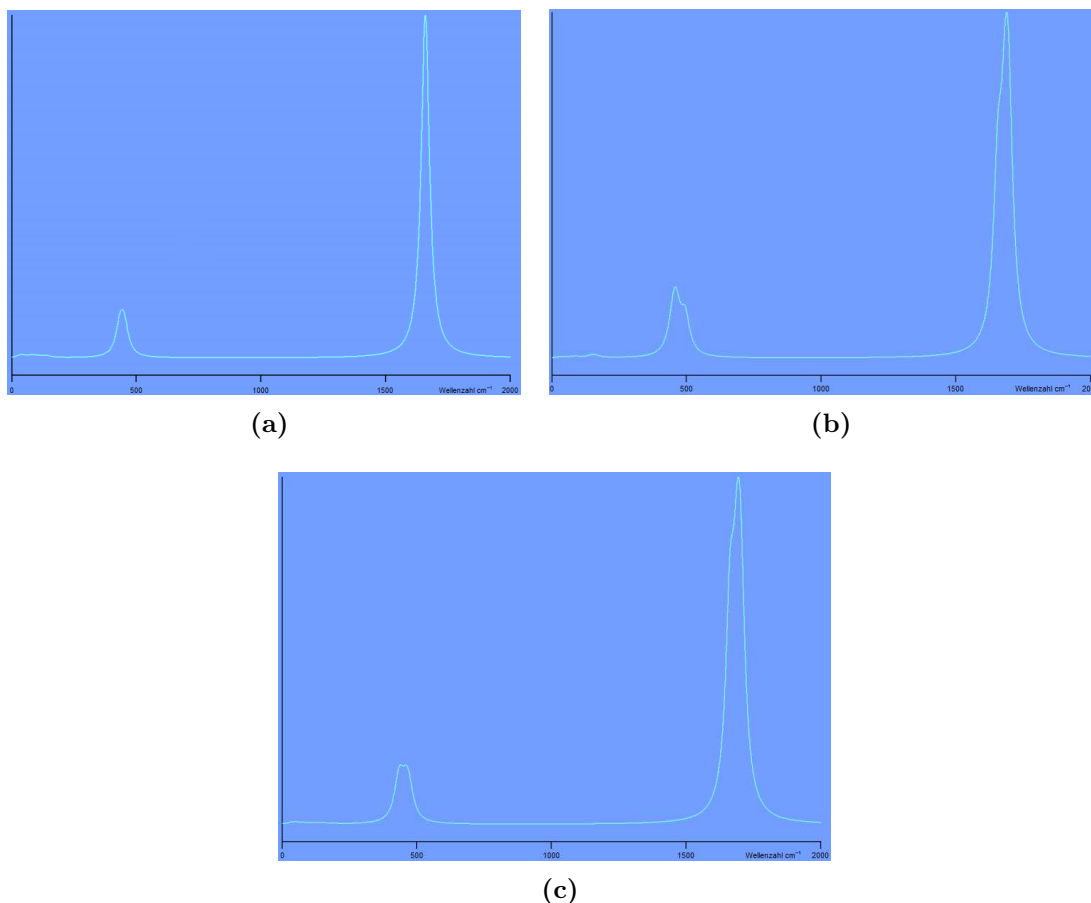


Abbildung 3.34: Berechnete Schwingungsspektren der Clusteranionen $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ (a) und $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ (Isomer 1H (b) und Isomer 2H (c)) in Verbindung **8**.

Durch Analyse des ^1H -NMR-Spektrums von getrockneten Einkristallen der Verbindung **8** konnte ausgeschlossen werden, dass das beobachtete Signal im FT-IR-Spektrum von den Moden der Scherendeformation des *en*-Moleküls ($\tilde{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ NH_2 -Gruppen) oder der Deformation des Toluol-Moleküls ($\tilde{\nu} = 1605 \text{ cm}^{-1}$ Ring und Methylgruppe) herrührt. Die Lösungsmittelmoleküle haben im ^1H -NMR-Spektrum keine Resonanz,^[287] was nahe legt, dass sie durch Trocknung im Hochvakuum vollends entfernt wurden. Die Breite des Peaks ist möglicherweise auf die Gegenwart unterschiedlicher Clusteranionen mit unterschiedlichen Isomeren oder der Wechselwirkung mit KBr zurückzuführen.

[Sm@Ga_uH_vBi_w]³⁻ – Zusammenfassung

Die beobachtete und zweifelsfrei nachgewiesene Protonierung der Anionen in Verbindung **8** ist genau wie die Verbrückung durch Bismutatome in den Clusteranionen $\{[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ (Ln = La, Ce, Nd) eine Folge der hohen Basizität der formal zweifach negativ geladenen Trielatome In und Ga. Für die (weniger basischen) „In²⁻“-Ionen in den intermetalloiden Ln-In-Bi-Clustern diene eine „Bi⁺“-Brücke zur Ladungskompensation. In einem Fall ($[\text{Ce}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$) blieb sie sogar aus. Eine (partielle) Protonierung, die im Kapitel 3.3.1 als mögliche Alternative mittels quantenchemischer Rechnungen bereits postuliert wurde,^[255] ist mit den Clustern $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ und $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ nun bestätigt worden.^[278] Die zwingende Notwendigkeit der Ladungsreduktion an den Galliumatomen wurde auch in den quantenchemischen Strukturoptimierungen der unprotonierten Cluster „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “ und „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{Bi}_{10}]^{6-}$ “ deutlich. Daher ist es naheliegend, die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, weitere *Lewis*-saure Liganden anstelle der Protonen einzuführen und die intermetalloiden Cluster damit zu dekorieren. Dieser Ansatz würde die Idee einer organischen Derivatisierung/Funktionalisierung von *Zintl*-Anionen weiterverfolgen. In der Literatur sind hierfür unterschiedliche Herangehensweisen beschrieben: Häufig erfolgte bisher die nukleophile Addition eines elektronenreichen Liganden. Es gibt jedoch auch Studien, die eine nukleophile Addition des Clusters an ein organisches Elektrophil beschreiben (für oben beschriebene intermetalloide Clusteranionen relevant). In anderen Beispielen wurden wiederum auch radikalische Prozesse diskutiert.^[155, 156, 189, 288, 289]

[Sm@Ga_uH_vBi_w]³⁻ – Herkunft des Protons

Neben der Existenz des/der Protonen an den Clusteranionen der Verbindung **8** stellte sich die Frage nach ihrer Quelle. In Berichten von *Eichhorn* und Mitarbeitern, die ebenfalls an der Oberfläche protonierte *Zintl*-Cluster zum Thema hatten ($[\text{M}@\text{Sn}_9]^{3-}$ mit M = Ni, Pt), wurde das Lösungsmittel *en* als *Brønstedt*-Säure diskutiert.^[290, 291] Bisher konnte dies jedoch nicht nachgewiesen werden.^[156] Wegen der viel größeren Intensität der relativ breiten CH₂- und NH₂-Signale des Lösungsmittels *en* in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Reaktionslösung (Abb. 3.39 und 3.40) und aufgrund des im Vergleich zur NMR-Zeitskala zu schnellen protolytischen Austausches war es bisher nicht möglich, zusätzliche Signale des korrespondierenden Anions „(H₂NCH₂CH₂NH)⁻“ nachzuweisen. Die nachfolgend beschriebenen Befunde können diese Annahme nun jedoch bestätigen und für den vorliegenden Fall indirekt beweisen.

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

Als *Brønstedt*-Säuren kamen für die Darstellung der intermetalloiden Clusteranionen $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ und $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ nur das Lösungsmittel *en* oder die aus dem eingesetzten Sm^{3+} -Komplex freigesetzten Cp^{Me_4} -Liganden in Frage. Letzteres konnte durch Deuterierungsexperimente ausgeschlossen werden: Das azideste Proton des Liganden ist das Wasserstoffatom, das direkt am Kohlenstoff-Fünfring gebunden ist. Dieses Wasserstoffatom gegen ein Deuteriumatom auszutauschen, war durch eine Reaktionskaskade möglich. Durch mehrfaches Deprotonieren mit Kaliumhydrid und anschließendes Deuterieren mit D_2O des $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_2$ konnte ein partiell (65-90%) deuteriertes $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_{2-x}\text{D}_x$ -Molekül (und dessen Dimer) dargestellt und mittels Gaschromatografie (GC) und EI-MS nachgewiesen werden. Die anschließende Deprotonierung mit Kaliumhydrid lieferte das Kaliumsalz des nun deuterierten Liganden Cp^{Me_4} . In der darauffolgenden Reaktion wurde dieses mit SmCl_3 zum verwendeten deuterierten Komplex umgesetzt. Abbildung 3.35 zeigt das Gaschromatogramm der unterschiedlichen Isomere des deuterierten $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_{2-x}\text{D}_x$ -Moleküls und der verschiedenen Dimere $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_{2-x}\text{D}_x)_2$ vor der letztmaligen Umsetzung mit Kaliumhydrid. Abbildung 3.36 ist ein repräsentatives Beispiel für ein EI-MS-Spektrum des Moleküls mit einer Retentionszeit von 7,045 Minuten nach Injektionszeit im Gaschromatografen.

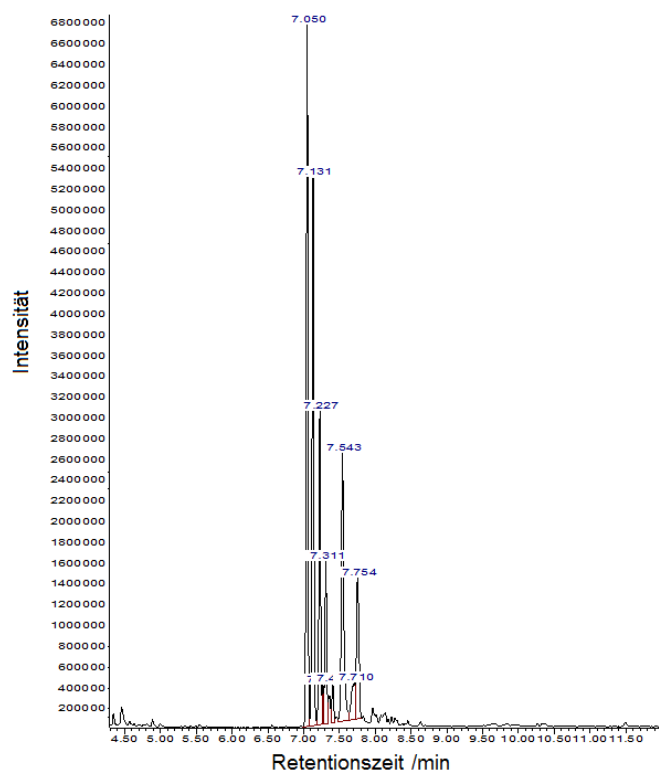


Abbildung 3.35: Gaschromatogramm der destillierten Verbindung $C_5Me_4H_{2-x}D_x$ nach vier Deprotonierungs-Deuterierungs-Kaskaden.

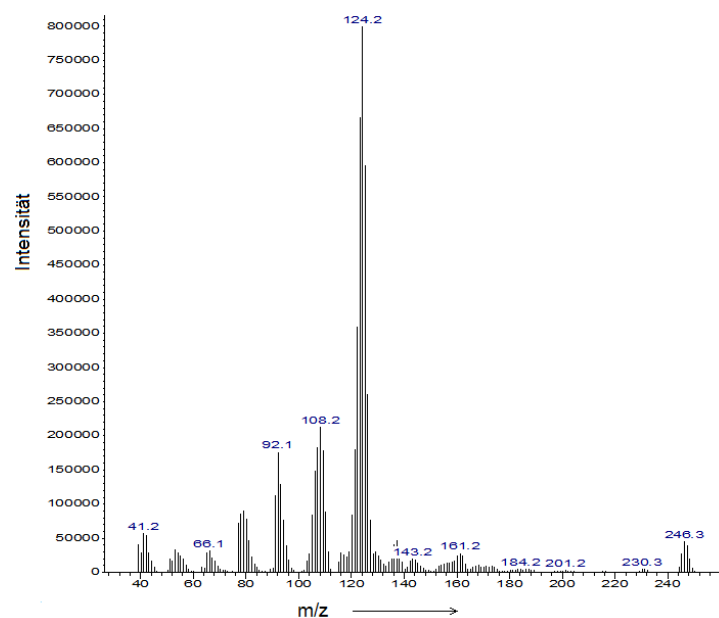


Abbildung 3.36: EI-MS-Spektrum eines Isomers $C_5Me_4H_{2-x}D_x$ (7,045 Minuten Retentionszeit im GC-MS) nach vier Deprotonierungs-Deuterierungs-Kaskaden.

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

Der Komplex $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_{2-x}\text{D}_x)_3]$ wurde kristallisiert und zur Bildung der Verbindung **8** eingesetzt. Die so erhaltenen Kristalle wurden in *dmf* gelöst und eine frische Lösung mittels ESI-MS untersucht. Selbst die partielle Deuterierung sollte einen Einfluss auf die m/z -Werte des Clusters im ESI-MS-Spektrum ausüben, sofern der Ligand (Cp^{Me_4}) als *Brønstedt*-Säure fungiert hätte. Die neu aufgenommenen ESI-MS-Spektren stimmten jedoch mit denen überein, die ohne Einsatz des deuterierten Komplexes erhalten worden waren. Der Ligand kommt somit nicht als Protonendonator in Frage. Dieses Ergebnis wird als indirekter Beweis genutzt, dem Lösungsmittel *en* die Rolle der *Brønstedt*-Säure zuzuschreiben. Vergleichsexperimente mit deuteriertem *en* sind aufgrund der hohen Anschaffungskosten von rund 350 Euro/100 mg nicht durchgeführt worden.

Mittels quantenchemischer Rechnungen wurde die *Brønsted*-Basizität der protonierten Anionen abgeschätzt und mit anderen bekannten Anionen verglichen (Abb. 3.37).

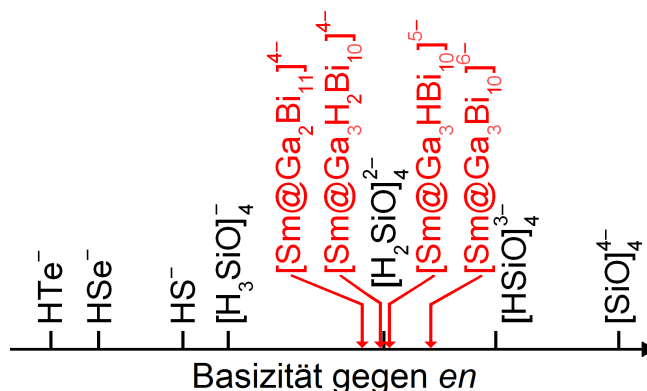
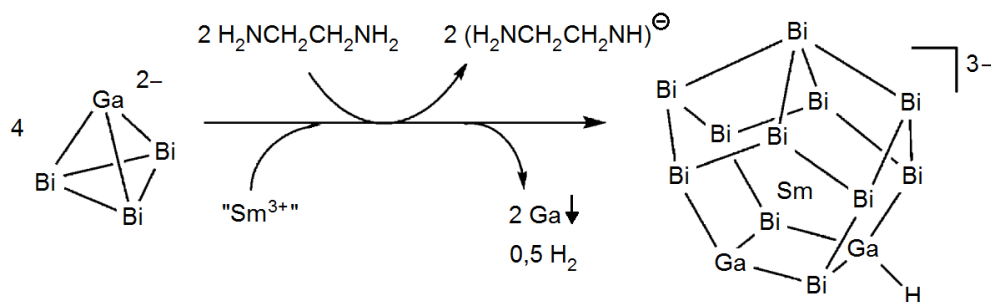


Abbildung 3.37: Basizität unterschiedlicher Anionen gegen *en* agierend als Säure.

Die Basizitäten der Clusteranionen „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ “, „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{Bi}_{10}]^{6-}$ “, „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{HBI}_{10}]^{5-}$ “ und „ $[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_2\text{Bi}_{10}]^{4-}$ “ ähneln denen der bekannten $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$ - oder $[\text{HSiO}_4]^{3-}$ -Anionen, wenn *en* als Säure fungiert. Da prinzipiell auch die Azidität der entsprechenden korrespondierenden Säuren hoch genug wäre, um umgekehrt *en* zu protonieren, sind die Cluster in *en* als Ampholyte zu betrachten. Vermutlich koexistieren die unterschiedlich stark protonierten Varianten in bestimmten Konzentrationsbereichen nebeneinander (in Übereinstimmung mit den Beobachtungen im ESI-MS-Spektrum). Für die Kristallisation scheinen jedoch jene Spezies bevorzugt zu sein, die eine Gesamtladung von -3 aufweisen.

$[\text{Sm}@\text{Ga}_u\text{H}_v\text{Bi}_w]^{3-}$ – Reaktionsschema zur Bildung

Der Vergleich der Formalladungen der Atome im binären Eduktanion ($\text{Ga}_1^{2-}\text{Bi}_3^0$)²⁻ mit den Formalladungen der Atome, die die ternären Cluster der Verbindung **8** bilden ($[\text{Sm}^{3+}@\text{Ga}_2^{2-}\text{H}_1^+\text{Bi}_6^0\text{Bi}_4^-\text{Bi}_1^+]^{3-}$ und $[\text{Sm}^{3+}@\text{Ga}_3^{2-}\text{H}_3^+\text{Bi}_5^0\text{Bi}_4^-\text{Bi}_1^+]^{3-}$), offenbart genauso wie die quantenchemischen Studien zu den Verbindungen **4** und **8**, dass zusätzlich zum Protonendonor (*en*) noch eine Elektronenquelle vonnöten ist. Alle 13-Atom-Enneaeder haben gegenüber der Elektronenzahl im Reaktanten einen Elektronenüberschuss von drei Elektronen. Weiterhin ist das Verhältnis von Gallium- und Bismutatomen in Edukt (1:3) und Produkt (2:11 oder 3:10) nicht ausgeglichen. Demnach sind während der Reaktion Galliumatome freigesetzt worden, was durch die Bildung elementaren Galliums bestätigt werden konnte. Der entstehende Elektronenüberschuss wird auch zur reduktiven Bildung von elementarem Wasserstoff verwendet, das bei vergleichbaren Reaktionen immer als Nebenprodukt auftritt.^[193, 239–245, 247, 255, 278, 280] Schema 3.4 fasst die Beobachtungen in Form einer stöchiometrischen Reaktion für die Bildung des dominanten Clusters $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ zusammen.



Schema 3.4: Stöchiometrisches Reaktionsschema für die Bildung des dominanten Anions in Verbindung **8**, $[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$, unter Elektronentransfer von Ga^{2-} -Atomen des Edukts (GaBi_3)²⁻ und Protonentransfer vom Lösungsmittel *en*.

Schema 3.4 gibt eine idealisierte Stöchiometrie und quantitative Prozesse wieder, was nicht ganz mit den tatsächlichen Beobachtungen korreliert. Diese weichen unter anderem durch niedrige (kristalline) Ausbeuten, dem Auftreten einer zweiten, wenn auch untergeordneten Clusterspezies und der zusätzlichen Bildung von Bismut-Polyanionen, welche als Signale im ESI-MS-Spektrum (Abb. 3.25a) vertreten sind, von dem vereinfachten Schema ab. Alle unter den gegebenen Bedingungen in die Cluster- und Nebenproduktbildung involvierten Reaktanten sind jedoch vertreten.

[Sm@Ga_uH_vBi_w]³⁻ – (katalytische) Reaktivität

Als Nebenprodukt der Reaktion, die zur Bildung der Verbindung **8** führt, wurde zusätzlich die bisher unbekannte Verbindung 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octamethyl-[1,1'-bi(cyclopentyliden)]-2,2',4,4'-tetraen (Octamethylfulven **9**) erhalten. Das Octamethylfulven ist das Produkt einer C-C-Kupplung des Cp^{Me₄}-Liganden und konnte in der Mutterlauge nachgewiesen werden. Die Bildung weist erstmals auf eine Aktivität intermetalloider Cluster bezüglich C-H-Bindungsaktivierung und/oder C-C-Kupplung hin. Die Vorstufe des Octamethylfulvens konnte in der Reaktionslösung ebenfalls nachgewiesen werden – 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octamethyl-[1,1'-bi(cyclopentan)]-2,2',4,4'-tetraen (Cp^{Me₄}-Dimer). Abbildung 3.38 zeigt sowohl das Octamethylfulven als auch das Cp^{Me₄}-Dimer.

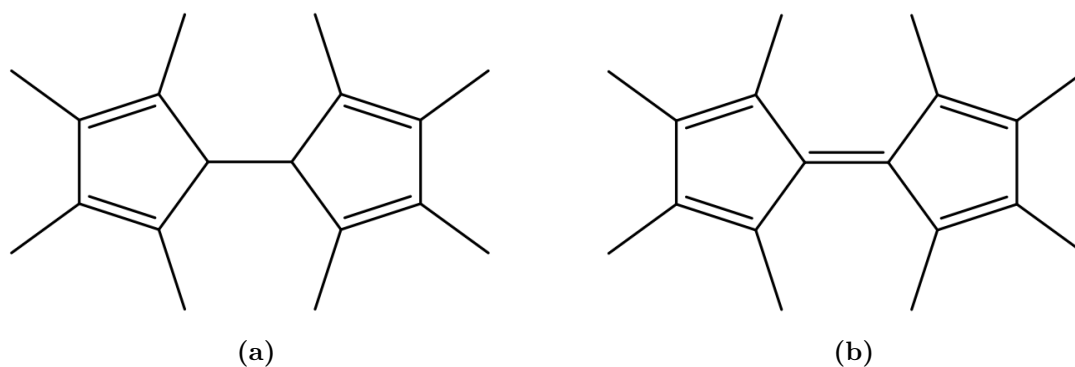


Abbildung 3.38: Cp^{Me₄}-Dimer (a) und Octamethylfulven (b).

Tatsächlich sind andere Fulvene unter nicht allzu verschiedenen Bedingungen synthetisiert worden. Zumeist kommen bei der Synthese von Fulvenen eine starke Base, wie *n*-Butyllithium – hier ersetzt durch das formale Ga²⁻ – und Sauerstoff oder metallische *Lewis*-Säuren/Oxidantien wie Cu²⁺-Ionen – in Analogie zur Gegenwart von Sm³⁺/Bi – zum Einsatz.^[292, 293]

Die Bildung des Octamethylfulvens wurde mit NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie verfolgt und die Verbindung selbst quantenchemisch untersucht. ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und 2D-NMR-Studien (Heteronukleare Korrelationsspektroskopie (HMQC), Heteronukleare multiple Bindungs-Korrelation (HMBC)) wurden im Anschluss an eine Reaktionszeit von drei Stunden nach Filtration der Reaktionslösung durchgeführt. Zum „Spin-Locken“ des Signals wurde eine abgeschmolzene MeOD-Kapillare mit in das NMR-Röhrchen gegeben. Das unaufgereinigte MeOD ist verantwortlich für das Wasser-Signal im ¹H-NMR-Spektrum. Die Experimente zeigten die Bildung des Nebenproduktes Cp^{Me₄}-Dimer (Abb. 3.39-3.42).

3 Diskussion

Die farbigen Punkte in den Abbildungen sollen die Signalzuordnung erleichtern.

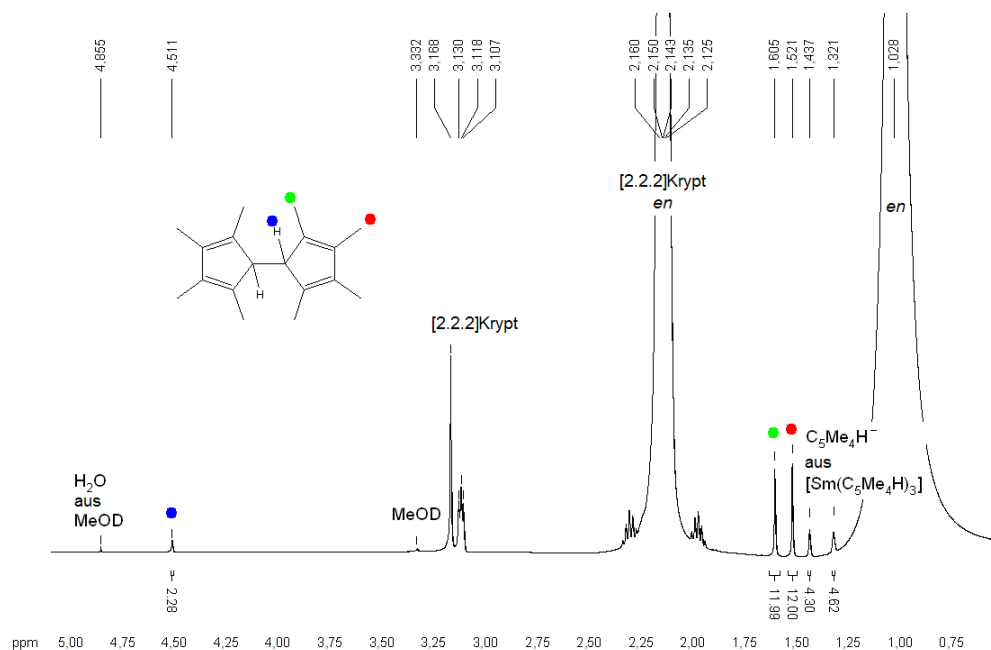


Abbildung 3.39: ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Verbindung **8** bei Raumtemperatur in *en* unter Verwendung einer MeOD-Kapillare.

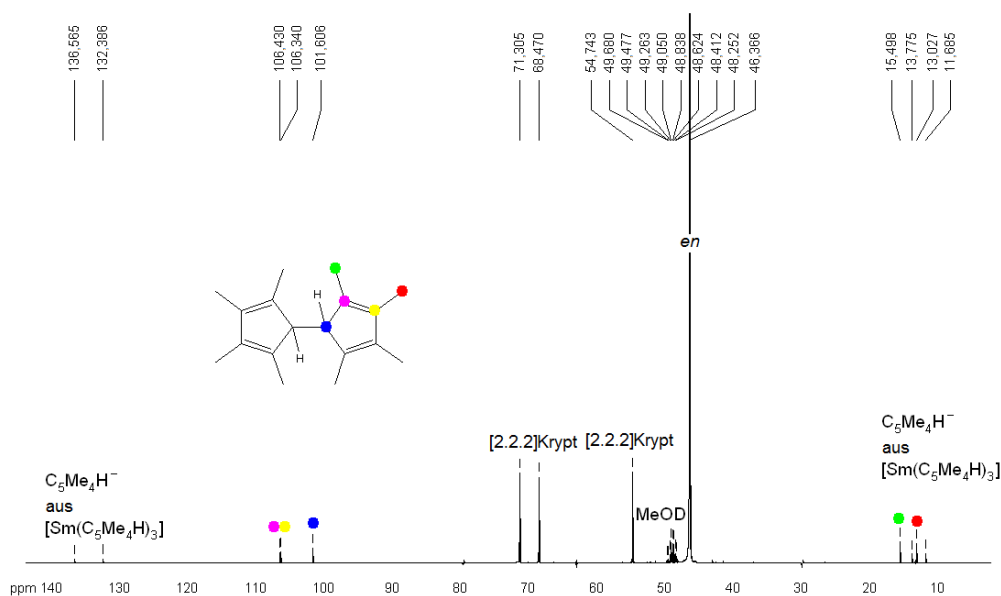


Abbildung 3.40: ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Verbindung **8** bei Raumtemperatur in *en* unter Verwendung einer MeOD-Kapillare.

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

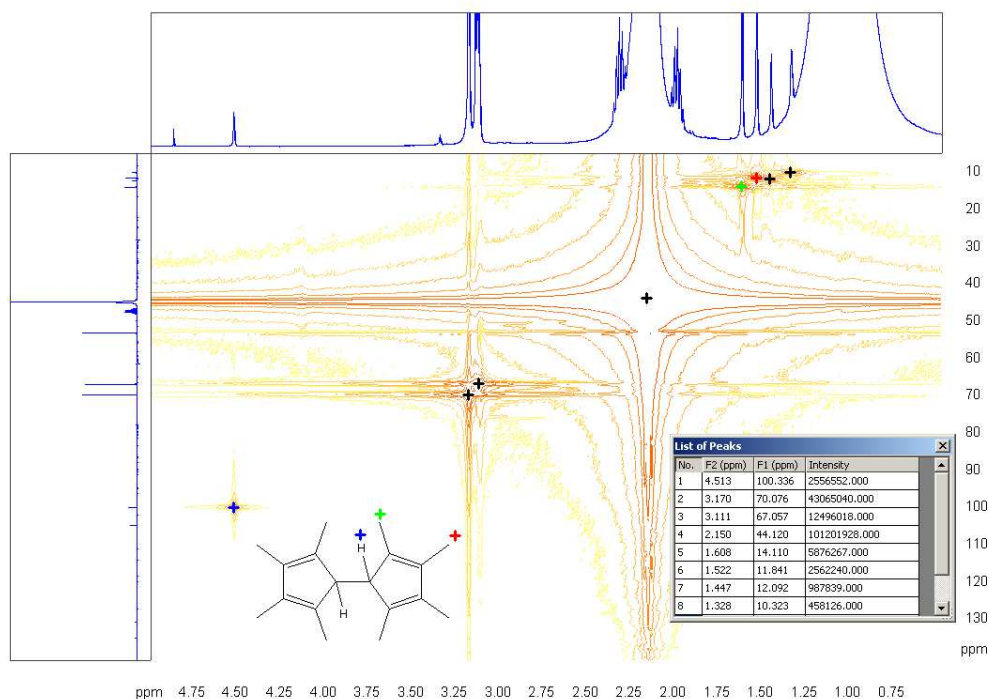


Abbildung 3.41: ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Verbindung **8** bei Raumtemperatur in *en* unter Verwendung einer MeOD-Kapillare.

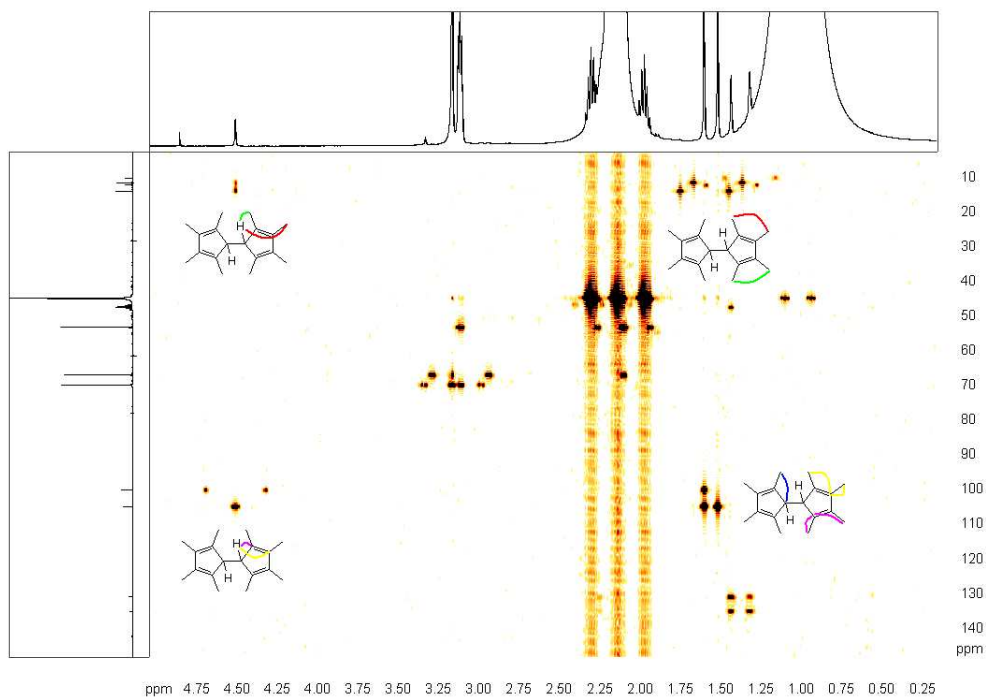


Abbildung 3.42: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum der Reaktionslösung der Verbindung **8** bei Raumtemperatur in *en* unter Verwendung einer MeOD-Kapillare.

Das Octamethylfulven ist in der Reaktionslösung noch nicht nachweisbar. Es entsteht erst während der Kristallisation der Verbindung **8**. Zwei Wochen nach der Überschichtung war der Kristallisationsprozess beendet. Die Mutterlösung wurde dekantiert, aufkonzentriert, und das entstandene braune Öl wurde mit einer Silica-Säule und dem Laufmittel Toluol gereinigt. NMR-Studien des resultierenden klaren, farblosen Öls waren wenig aufschlussreich. Die Spektren enthielten eine Vielzahl von Peaks im alkyischen und aromatischen Bereich ($\delta = 0,4 - 2,1$ ppm und $\delta = 6,3 - 8,1$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum, $\delta = 9,2 - 22,3$ ppm und $\delta = 130 - 150$ ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum).

EI-MS- und GC-Studien des farblosen Öls hingegen belegen die Existenz von Verbindung **9**. Im reinen EI-MS-Spektrum koexistieren das Cp^{Me_4} -Dimer und das Octamethylfulven. Um auszuschließen, dass die Bildung von Verbindung **9** lediglich auf der Deprotonierung des Cp^{Me_4} -Dimers unter EI-MS-Bedingungen beruht, wurden beide Verbindungen in einer GC-MS-Studie des farblosen Öls separiert (Abb. 3.43-3.46 und Tab. 3.9-3.46). Die Spektren in den Abbildungen 3.45 und 3.46 beweisen die Existenz des Octamethylfulvens in der Mutterlauge der Verbindung **8**. Das Octamethylfulven ist somit nicht das Reaktionsprodukt der Ionisations- und Gasphasenbedingungen unter EI-MS-Bedingungen.

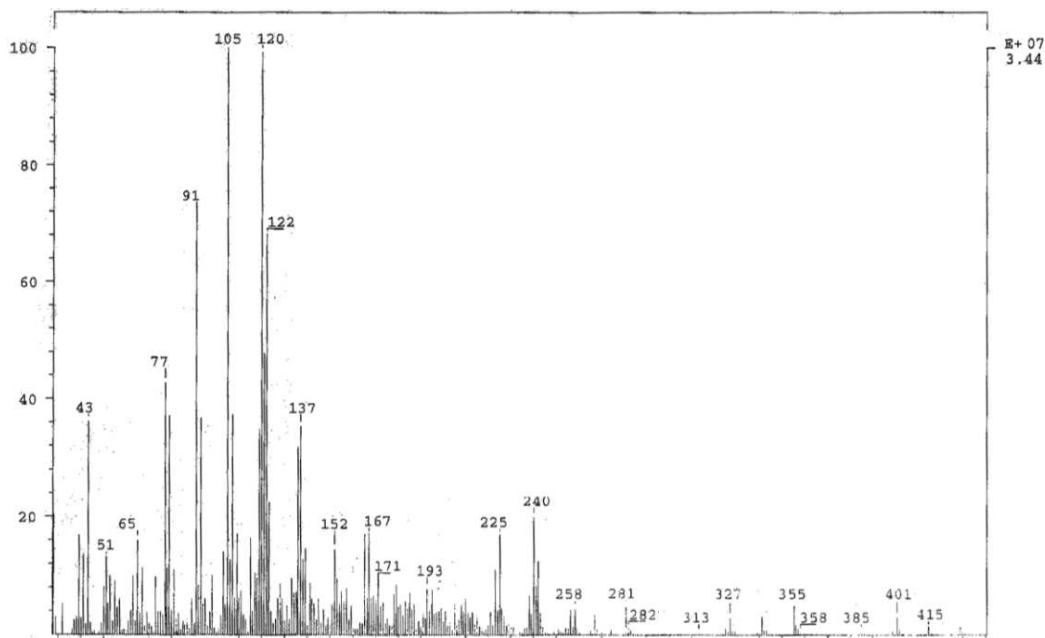


Abbildung 3.43: Komplettes EI-MS-Spektrum des farblosen Öls.

3.3 Bildung intermetalloider Cluster mit der Elementkombination Lanthanoid-Gruppe 13-Bismut

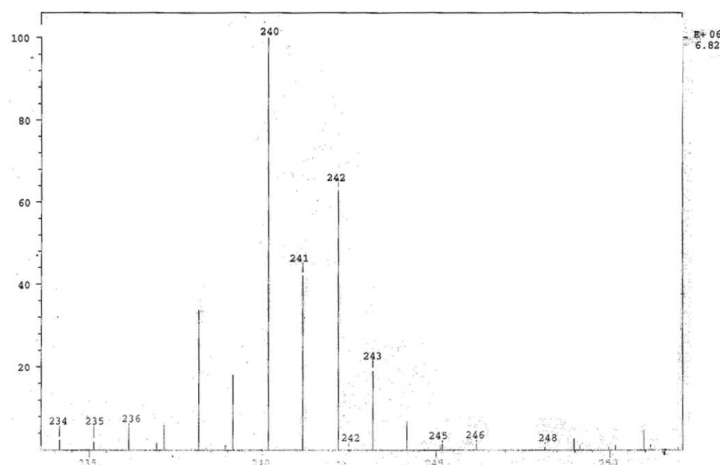


Abbildung 3.44: EI-MS-Spektrum der Massenpeaks der Verbindungen Cp^{Me_4} -Dimer (242 m/z) und Octamethylfulven (240 m/z). Das Signal bei 241 m/z vereint das einfach deprotonierte Cp^{Me_4} -Dimer und das ^{13}C -Isotop des Octamethylfulvens.

Tabelle 3.9: Zuordnung der Signale im EI-MS-Spektrum des farblosen Öls unter Vernachlässigung der überlappenden ^{13}C -Isotopensignale.

Signal m/z	Fragment
91	C_7H_7 : 1/2 Octamethylfulven – 2 CH_3 + H
105	C_8H_9 : 1/2 Octamethylfulven – CH_3
120	C_9H_{12} : 1/2 Octamethylfulven [1/2 M+]
121	C_9H_{13} : 1/2 Cp^{Me_4} -Dimer
122	C_9H_{14} : 1/2 Cp^{Me_4} -Dimer + H
225	$C_{17}H_{21}$: Octamethylfulven – CH_3
240	$C_{18}H_{24}$: Octamethylfulven [M+]
241	$C_{18}H_{25}$: Cp^{Me_4} -Dimer – H
242	$C_{18}H_{26}$: Cp^{Me_4} -dimer [M+]

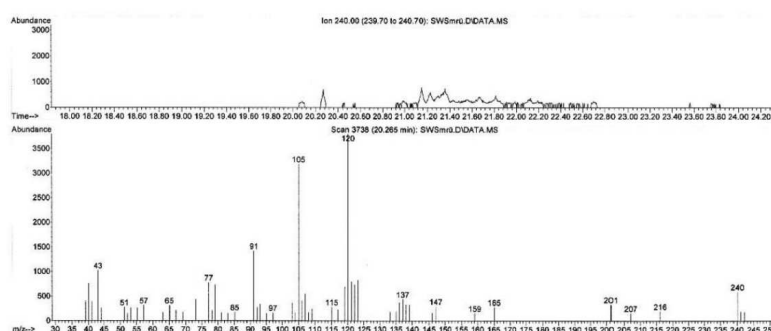
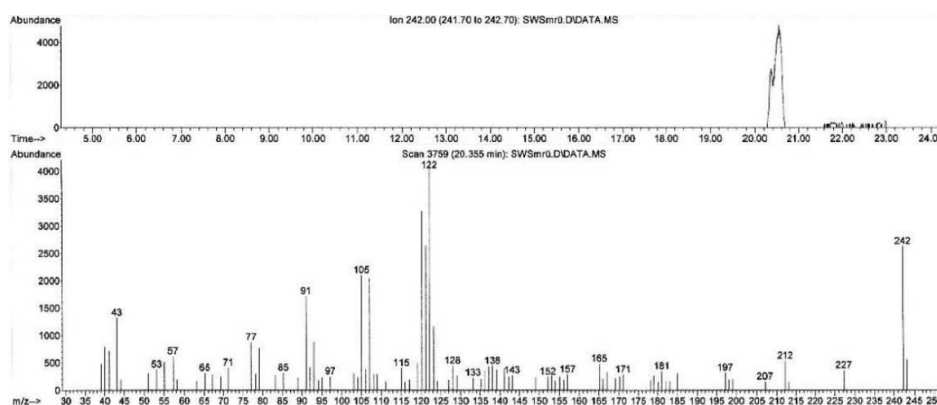


Abbildung 3.45: Oben: Signalspur der Masse 240 m/z im Spektrum der Gaschromatografie. Unten: EI-MS-Spektrum des Octamethylfulvens bei einer Retentionszeit von 20,265 Minuten nach Injektion in den Gaschromatografen.

Tabelle 3.10: Zuordnung der Signale im EI-MS-Spektrum (Abb. 3.45) des Octamethylfulvens.

Signal m/z	Fragment
77	C_6H_5 : 1/2 Octamethylfulven – 3 CH_3 + 2H
91	C_7H_7 : 1/2 Octamethylfulven – 2 CH_3 + H
105	C_8H_9 : 1/2 Octamethylfulven – CH_3
120	C_9H_{12} : 1/2 Octamethylfulven [$\frac{1}{2}$ M+]
165	$C_{13}H_9$: Octamethylfulven – 5 CH_3
240	$C_{18}H_{24}$: Octamethylfulven [M+]

**Abbildung 3.46:** Oben: Signalspur der Masse 242 m/z im Spektrum der Gaschromatografie. Unten: EI-MS-Spektrum des Cp^{Me_4} -Dimers bei einer Retentionszeit von 20,355 Minuten nach Injektion in den Gaschromatografen.**Tabelle 3.11:** Zuordnung der Signale im EI-MS-Spektrum (Abb. 3.46) des Cp^{Me_4} -Dimers.

Signal m/z	Fragment
92	C_7H_7 : 1/2 Cp^{Me_4} -Dimer [$\frac{1}{2}$ M+] – 2 CH_3
107	C_8H_{10} : 1/2 Cp^{Me_4} -Dimer [$\frac{1}{2}$ M+] – CH_3
120	C_9H_{12} : 1/2 Cp^{Me_4} -Dimer [$\frac{1}{2}$ M+] – H
121	C_9H_{13} : 1/2 Cp^{Me_4} -Dimer [$\frac{1}{2}$ M+]
122	C_9H_{14} : 1/2 Cp^{Me_4} -Dimer [$\frac{1}{2}$ M+] + H
197	$C_{15}H_{21}$: Cp^{Me_4} -Dimer – 3 CH_3
212	$C_{16}H_{21}$: Cp^{Me_4} -Dimer – 2 CH_3
227	$C_{17}H_{23}$: Cp^{Me_4} -Dimer – CH_3
242	$C_{18}H_{26}$: Cp^{Me_4} -Dimer [M+]

Octamethylfulven – Struktur und Bindungseigenschaften

Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Methylreste sollte das Octamethylfulven leicht deformiert sein. Eine Geometrieoptimierung mit DFT-Methoden zeigt, dass die zwei Fünfringe entlang der C–C-Doppelbindung, die beide Ringe miteinander verbindet, verdreht sind. Damit reduziert sich die Symmetrie von D_{2h} auf C_2 (Abb. 3.47).

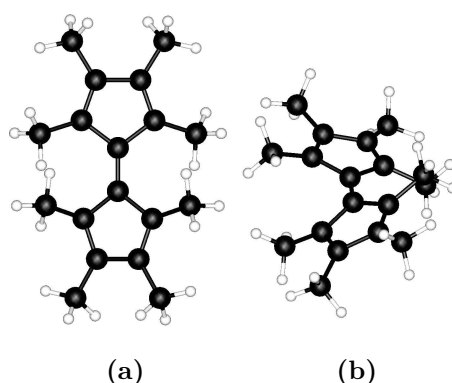


Abbildung 3.47: Ergebnisse der Geometrieoptimierung des Octamethylfulvens: (a) Aufsicht und (b) Ansicht etwa entlang der Ring-Verbindungsachse.

Gemäß quantenchemischer Rechnungen ist das Molekül ohne die Deformation nicht stabil, sondern lagert sich unter Bindungsbruch und Bindungsknüpfung um. Die Analyse der Bindungslängen im Octamethylfulven, zeigt, dass es sich um eine nicht-aromatische Verbindung handelt. Damit gleicht es dem Fulven selbst (Tab. 3.12), das ebenfalls über lokalisierte C=C-Doppelbindungen verfügt.

Tabelle 3.12: Vergleich der C–C-Bindungslängen in Octamethylfulven und Fulven.

Bindung	Fulven	Octamethylfulven
1	1,477 Å	1,481 Å
2	1,359 Å	1,370 Å
3	1,470 Å	1,483 Å
4	1,371 Å	1,386 Å

Im Octamethylfulven ist die Bindung zwischen den beiden Cp^{Me_4} -Ringen wegen der leichten Verdrillung allerdings etwas geschwächt (Abb. 3.48 und 3.49).

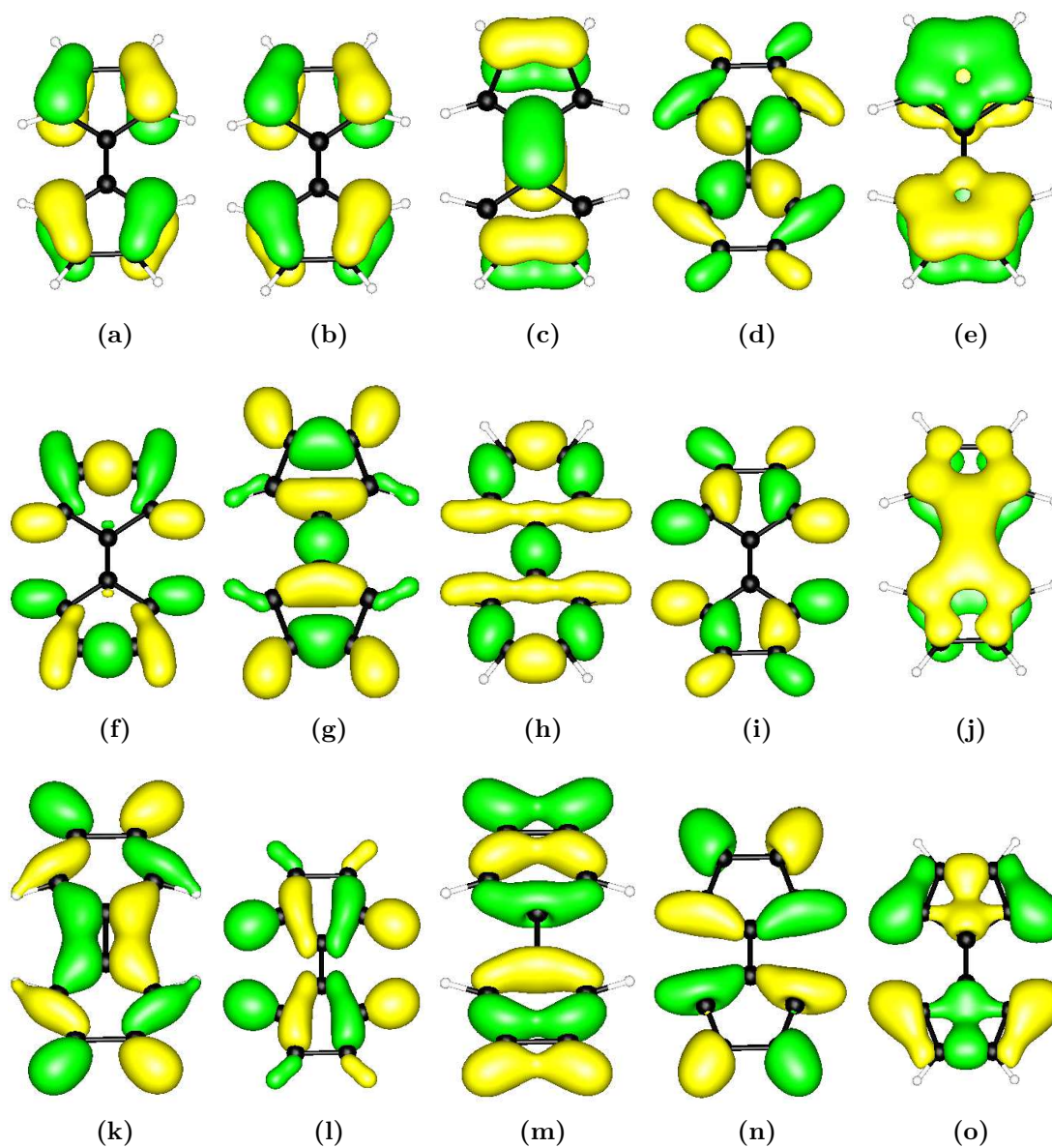


Abbildung 3.48: Kanonische MOs des Fulvens (Symmetrie C_1): (a) $\epsilon = -5,488$ eV, (b) $\epsilon = -5,682$ eV, (c) $\epsilon = -6,417$ eV, (d) $\epsilon = -8,333$ eV, (e) $\epsilon = -8,785$ eV, (f) $\epsilon = -9,010$ eV, (g) $\epsilon = -9,108$ eV, (h) $\epsilon = -9,463$ eV, (i) $\epsilon = -9,737$ eV, (j) $\epsilon = -9,781$ eV, (k) $\epsilon = -9,904$ eV, (l) $\epsilon = -10,051$ eV, (m) $\epsilon = -11,109$ eV, (n) $\epsilon = -12,899$ eV, (o) $\epsilon = -13,027$ eV.

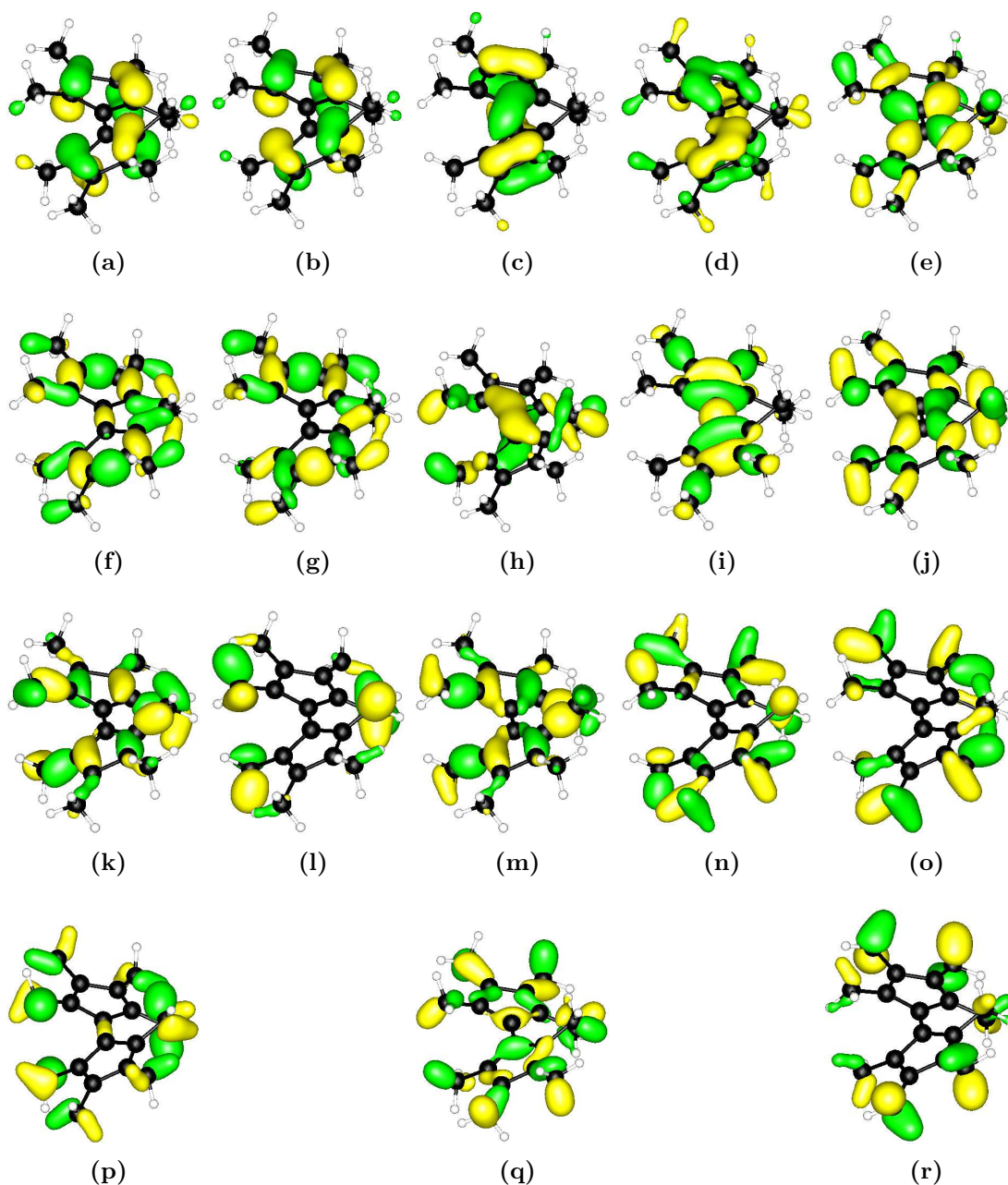


Abbildung 3.49: Kanonische MOs des Octamethylfulvens: (a) $\epsilon = -4,541$ eV, (b) $\epsilon = -4,679$ eV, (c) $\epsilon = -5,307$ eV, (d) $\epsilon = -7,436$ eV, (e) $\epsilon = -7,449$ eV, (f) $\epsilon = -7,781$ eV, (g) $\epsilon = -7,849$ eV, (h) $\epsilon = -8,091$ eV, (i) $\epsilon = -8,318$ eV, (j) $\epsilon = -8,397$ eV, (k) $\epsilon = -8,855$ eV, (l) $\epsilon = -8,923$ eV, (m) $\epsilon = -8,924$ eV, (n) $\epsilon = -8,984$ eV, (o) $\epsilon = -9,276$ eV, (p) $\epsilon = -9,361$ eV, (q) $\epsilon = -9,524$ eV, (r) $\epsilon = -9,653$ eV.

Verbindungen 8 und 9 – Zusammenfassung

Verbindung **8** enthält den ersten ternären, intermetalloiden Cluster, der im Kristall protoniert vorliegt. Dies ist auf das Vorliegen von sehr basischen „Ga²⁻“-Atomen zurückzuführen, deren Streben nach Ausgleich des Ladungsüberschusses offenbar ausreicht, um das Lösungsmittel *en* zu deprotonieren. Die hohe Basizität veranschaulicht das große Synthesepotenzial der binären anionischen Vorstufen mit den Elementen der Gruppen 13 und 15, welche zu weiterer Derivatisierung ternärer Clusteranionen zum Beispiel mit (element)organischen Gruppen führen könnte. Der Durchmesser des 13-Atom-Käfigs ist durch den Austausch von Indium gegen Gallium noch einmal geschrumpft. Die Wechselwirkungen des interstitiellen Samariumions mit der Hülle zeigen stärkere kovalente Anteile. Möglicherweise könnte ein größeres Kation in diesem Käfigtyp nicht eingebettet werden.

Anhand der Synthese von **8** wurde die Rolle des Lösungsmittels *en* als *Brønstedt*-Säure bestätigt und tiefergehend untersucht. Weiterhin weist die Studie darauf hin, dass intermetalloide Clusteranionen durchaus das Potenzial haben, in Reaktionen als Katalysator eingesetzt zu werden, da sie offenbar C–H-Bindungsaktivierungen und/oder C–C-Kupplungen fördern, was hier zur Bildung des zuvor unbekannten Octamethylfulvens (**9**) als organischem Nebenprodukt führte.

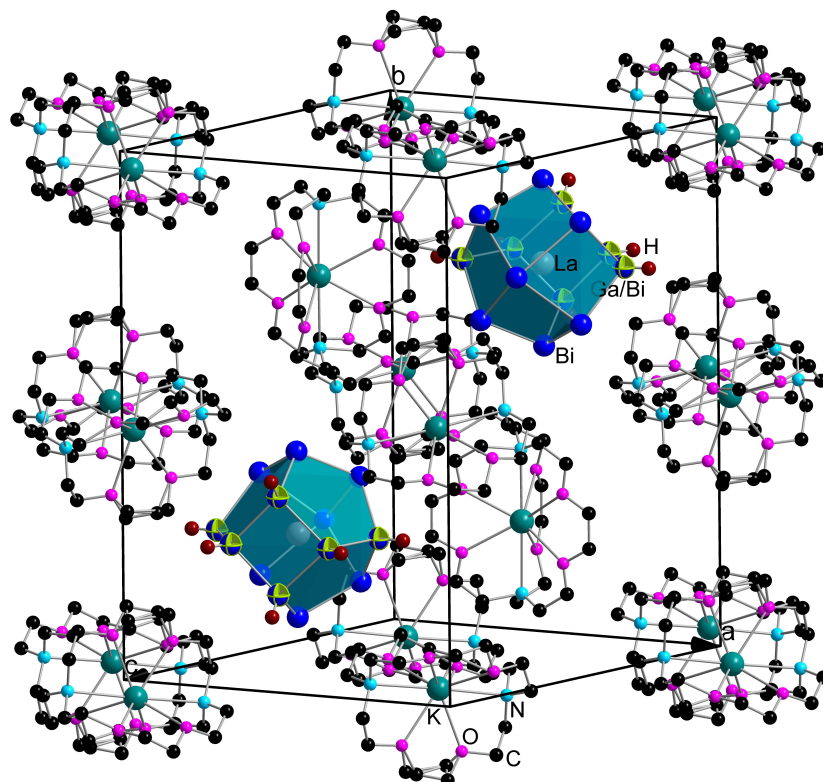
Intermetalloide Cluster mit der Elementkombination

Lanthan-Gallium-Bismut

Die Wechselwirkung des Samariumatoms in den intermetalloiden Clusteranionen der Verbindung **8** ist nicht mehr rein ionisch, sondern führt zu einer gewissen Polarisierung der Clusterhülle mit kovalenten Bindungsanteilen. Der Durchmesser des 13-Atom-Käfigs ist in der Elementkombination Gallium-Bismut in der Clusterhülle auf 5,66 Å geschrumpft. Die quantenchemischen Studien legen nahe, dass es zu ersten Bindungsbrüchen kommen kann. Um zu entscheiden, ob das Sm³⁺-Ion die Maximalgröße eines in diesen Käfigtyp eingeschlossenen Kations besitzt, sollte getestet werden, wie sich das System bei in Gegenwart eines größeren Lanthanoidions verhält. Das gleiche Protokoll, dass zur Darstellung von Verbindung **8** führte, wurde genutzt, um den [La(*Cp*^{Me4})₃]-Komplex mit dem binären *Zintl*-Anion (GaBi₃)²⁻ zur Reaktion zu bringen. Es wurden zwei neue Verbindungen erhalten: [K([2.2.2]Krypt)]₃[La@Ga₂HBi₁₁]_{0,9}[La@Ga₃H₃Bi₁₀]_{0,1} · *en* · *tol* (**10**) und [K([2.2.2]Krypt)]₄(Ga₂Bi₁₆) · *en* (**11**).

$$[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{La@Ga}_2\text{HBi}_{11}]_{0.9}[\text{La@Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]_{0.1} \cdot en \cdot tol$$

Clusteranionen in **8** und **10** miteinander verglichen.



C(schwarz), H(braun)).

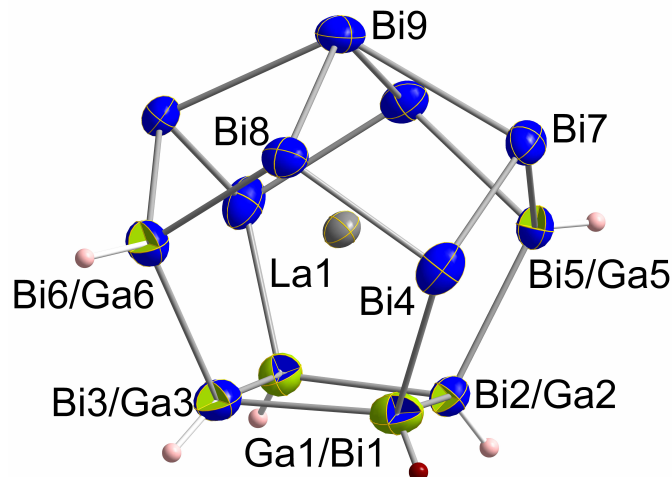


Abbildung 3.51: Intermetalloide Cluster der Verbindung **10** – $[\text{La}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ und $[\text{La}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$. Dargestellt ist die gemittelte Zusammensetzung $[\text{La}@\text{Ga}_{2,1}\text{H}_{1,2}\text{Bi}_{10,9}]^{3-}$ mit thermischen Auslenkungsparametern (50% Wahrscheinlichkeit). Insgesamt 1,2 Protonen sind auf idealisierten Positionen an sechs angrenzenden Atompositionen berechnet. Diese sechs mit insgesamt 3,9 Bi- und 2,1 Ga-Atomen besetzten Positionen sind zweifarbig. Die Majoritätskomponente $[\text{La}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ ist durch Erstnennung des Ga-Atoms, andere Farbwahl sowie eine nicht-transparente Darstellung des H-Atoms hervorgehoben (Farbschema: Ga(limettenfarben-blau), H1(braun, nicht transparent), Bi(blau-grün), vollbesetzte Positionen Bi4 und Bi7-Bi9 Bi(blau), La(grau)).

Tabelle 3.13: Vergleich der Bindungslängen der Clusteranionen $[\text{Ln}@\text{Ga}_x\text{H}_y\text{Bi}_x]^{3-}$ in den Verbindungen **8** und **10**.

Anion	$[\text{Sm}@\text{Ga}_x\text{H}_y\text{Bi}_x]^{3-}$	$[\text{La}@\text{Ga}_x\text{H}_y\text{Bi}_x]^{3-}$
Bi9–Bi7	3,3225(4) Å;	3,3413(11) Å;
Bi9–Bi8	3,3313(4) Å	3,4456(10) Å
Bi8–Bi4/Ga6/Bi6	2,9876(4) -	3,0046(11) -
Bi7–Bi4/Ga5/Bi5	3,0178(5) Å	3,0276(9) Å
Ga6/Bi6–Ga3/Bi3	2,8504(4) -	2,8857(17) -
Bi4–Ga1/Bi1	2,985(3) Å	2,9898(17) Å
Ga5/Bi5–Ga2/Bi2		
Ga3/Bi3–Ga1/Bi1	2,750(4) Å;	2,8264(15) Å;
Ga2/Bi2–Ga1/Bi1	3,010(4) Å	2,9448(18) Å

Tabelle 3.13 zeigt eindeutig, dass die Clusterhülle trotz des kleineren Atomradius der Ga-Atome sehr flexibel auf die Größe des interstitiellen Atoms reagieren

kann. Alle Bindungslängen sind in den La^{3+} -zentrierten Clusteranionen um bis zu 0,1 Å verlängert. Damit scheint die kovalentere Wechselwirkung zwischen dem eingelagerten Lanthanoidion und der Hülle nicht allein auf den Größenverhältnissen zwischen Enneaeder und Lanthanoidion zu beruhen. Die Wechselwirkung ist vielmehr zugleich ein Resultat des Ladungsüberschusses an den Galliumatomen, der offenbar nicht nur auf der Clusteroberfläche, sondern auch im Clusterinneren zum Tragen kommt. Wie aus anderen Arbeiten bekannt ist, wirkt die Ladungsakkumulation auf einem kleinen Raum destabilisierend auf den gesamten Cluster.^[248] Die kovalenten Bindungsanteile zwischen Lanthanoidion und Clusterhülle stabilisieren demnach das ganze Anion.

Einkristallstrukturanalyse von $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16}) \cdot en \cdot tol$

Neben der Verbindung **10** konnte auch die Verbindung **11** erhalten werden, die keinen intermetalloiden Cluster enthält. Das Clusteranion $(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16})^{4-}$ hat eine bisher unbekannte Struktur. Abbildung 3.52 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung **11**, Abbildung 3.53 deren binäres Clusteranion.

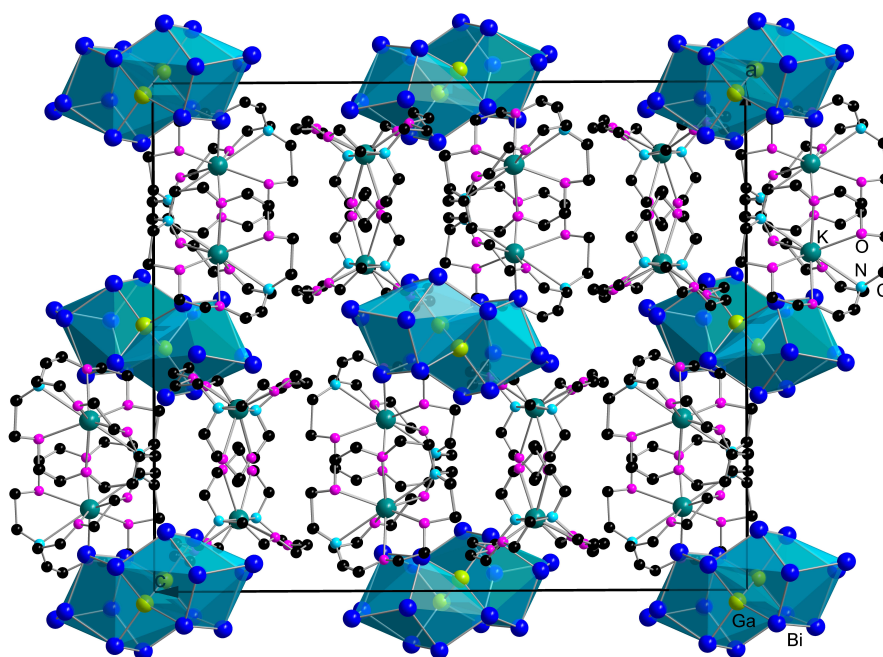


Abbildung 3.52: Ausschnitt der Kristallstruktur der Verbindung **11**, der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Abbildung von Wasserstoffatomen und Lösungsmittelmolekülen verzichtet (Farbschema: Ga(limettenfarben), Bi(blau), O(pink), K(grün), N(türkis), C(schwarz)).

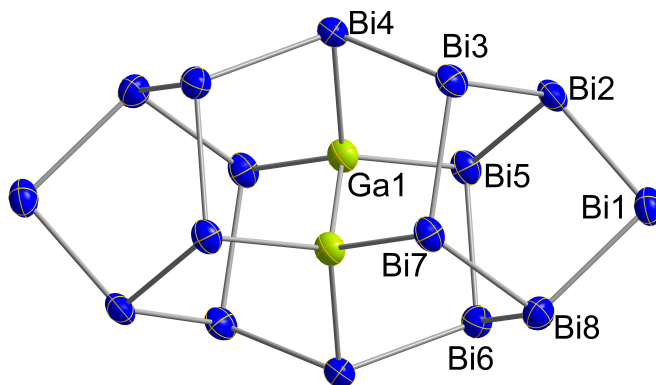


Abbildung 3.53: Binäres Anion der Verbindung **11** – $(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16})^{4-}$, mit thermischen Auslenkungsparametern (50% Wahrscheinlichkeit, Farbschema: Ga(grün), Bi(blau)).

Die Struktur des Anions in **11** lässt sich auf unterschiedliche Arten beschreiben. Sie ähnelt denen der intermetalloiden Anionen der Gruppe 15 (Kapitel 1.4.2), in denen ein oder mehrere Atome von zwei nortricyclanartigen Käfigen koordiniert werden (vgl. Abb. 1.18). In diesem Falle ist ein zentrales lineares (Bi_2Ga_2) -Fragment von zwei Bi_7 -Nortricyclanen koordiniert, wobei ein Bindungsbruch im basalen Dreiring zwischen Bi_6 und Bi_7 stattgefunden hat. Gleichzeitig lässt sich das Anion in **11** auch als Gebilde vierer sich Positionen teilender Nortricyclan-Käfige mit jeweils einem basalen Bindungsbruch beschreiben ($\text{Bi}_1\text{-Bi}_2\text{-Bi}_3\text{-Bi}_5\text{-Bi}_6\text{-Bi}_7\text{-Bi}_8$, $\text{Ga}_1\text{-Ga}_1'\text{-Bi}_3\text{-Bi}_3'\text{-Bi}_7\text{-Bi}_7'\text{-Bi}_4$ sowie deren Symmetrieäquivalente). Die Nortricyclan-Struktur ist für Gruppe 15 Elemente an und für sich nichts Ungewöhnliches und auch der Bruch einer Bindung der Basalfläche bei der Koordination an Metallatome wurde beschrieben. Außergewöhnlich ist jedoch, dass bisher keine isolierten Bi_7 -Nortricyclan-Käfige (Tab. 1.6) oder gar gemischte Triel-Pentel-Nortricyclan-Käfige bekannt sind.

Wie die Pn_7^{3-} -Käfige lässt sich auch das $(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16})^{4-}$ -Anion mit dem ZKB-Konzept erklären. Das Polyanion besitzt 14 dreibindige Positionen, die mit Bismutatomen besetzt sind. Den zwei zweibindigen Positionen, auf denen Bismutatome und die beiden vierbindigen Positionen, auf denen Galliumatome sitzen, muss eine Ladung zugeordnet werden, woraus die Gesamtladung von -4 resultiert. Diese vier negativen Ladungen werden im Festkörper von vier $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]^+$ -Gegenionen kompensiert. Auch die Bindungslängen (Bi-Bi : 2,994(3) - 3,035(3) Å; Bi-Bi^- : 2,949(3) - 3,022(3) Å; Ga^--Bi : 2,706(6) - 2,707(6) Å; Ga^--Ga^- : 2,461(13) Å) liegen im zu erwartenden Bereich. Über den Mechanismus, der zur Bildung dieses Anions führt, ist nichts bekannt.

Verbindungen 10 und 11 – Zusammenfassung

Die Existenz von Verbindung **10** zeigt, wie flexibel die Clusterhülle des 13-Atom-Enneaeders ist, und dass die kovalenten Bindungsanteile zwischen interstitiellem Atom und Clusterhülle hier intrinsisch auftreten. Verbindung **11** enthält ein binäres Anion, dessen Struktur bisher nicht bekannt war und auch nicht vorhergesagt wurde. Es beweist wiederum die strukturelle Vielfalt, selbst bei den binären Vertretern der *Zintl*-Anionen. Offenbar ist es möglich, mit den *Zintl*-Anionen, die zur Bildung von ternären intermetalloiden Clustern eingesetzt werden, auch bisher unbekannte, Übergangsmetallionen-freie *Zintl*-Anionen zu erhalten. Einen weiteren Beitrag hierzu lieferten die Untersuchungen zur Wechselwirkung von $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ mit organischen Molekülen, die im Folgenden Kapitel beschrieben werden.

3.4 Aktivierung binärer *Zintl*-Anionen

In den vergangenen vier Jahrzehnten wurde die Aktivierung der 20-Valenzelektronen-Käfige P_4 und As_4 mit Übergangsmetallkomplexen oder Carbenen intensiv untersucht. Die Produktvielfalt ist hier enorm. So fungieren die Tetraeder-Käfige in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen als E_4 -Liganden oder unterliegen komplexen Bindungsspaltungs- und Fragmentierungsreaktionen. Es sind auch Beispiele bekannt, in denen als Produkte Polyphosphid- oder Polyarsenidanionen erhalten wurden, ohne dass die aktivierende Substanz Bestandteil des Produktes war.^[294–306] Da die in unserer Arbeitsgruppe zur Synthese von ternären intermetalloiden Clustern verwendeten binären *Zintl*-Anionen $(TrPn_3)^{2-}$ (Tr: Triele) und $(Tt_2Pn_2)^{2-}$ (Tr: Ga, In; Tt: Sn, Pb; Pn: Sb, Bi) ebenfalls 20-Valenzelektronen-Verbindungen sind, stellte sich die Frage nach analogen Aktivierungsreaktionen.

Synthese und Einkristallstrukturanalyse von $[K([2.2.2]Krypt)]_3Bi_{11} \cdot 2 py \cdot tol$

Die meisten Reaktionen, in denen *Zintl*-Anionen zum Einsatz kamen, erfolgen in *en* oder flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel. Nur in wenigen Fällen kamen *dmf*, Acetonitril oder *dms*o zum Einsatz. Auch das Verhalten der binären Clusteranionen ist in chemischen Umgebungen außerhalb des Lösungsmittels *en* bisher kaum untersucht worden. Daher lag die Idee nahe, die bisherigen Reaktionen auf andere Lösungsmittel auszuweiten. Aus diesem Grund wurde eine Studie zur Löslichkeit von $[K([2.2.2]Krypt)]_2(GaBi_3) \cdot en$ in Pyridin durchgeführt.^[179] Im Gegensatz zu vergleichbaren Studien mit anderen binären Anionen, auf die jedoch erst später eingegangen werden soll, kristallisierten nach Abfiltrieren eines grauschwarzen Rückstands nach drei Stunden Rühren und Übersichten der Lösung mit Toluol binnen dreier Tage neben der bereits bekannten Verbindung $[K([2.2.2]Krypt)]_2Bi_4$ (4% Ausbeute, schwarze Blöcke)^[112, 113] auch schwarze Nadeln (15% Ausbeute) der Verbindung $K([2.2.2]Krypt)]_3Bi_{11} \cdot 2 py \cdot tol$ aus (EDX: $K_{3,78}Bi_{10,22}$), von der zwei polymorphe Formen, **12a** und **12b**, isoliert wurden.^[280, 307] Die Abbildungen 3.54 und 3.55 zeigen Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der polymorphen Verbindungen **12a** und **12b**. Abbildung 3.56 zeigt das polyzyklische Anion Bi_{11}^{3-} in **12a** und **12b**.

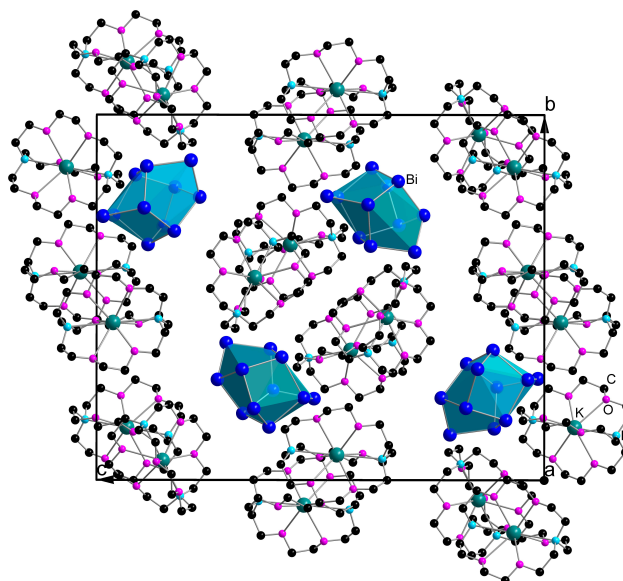


Abbildung 3.54: Ausschnitt der Kristallstruktur der Verbindung **12a**, der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung von Wasserstoffatomen und Lösungsmittelmolekülen verzichtet (Farbschema: Bi(blau), O(pink), K(grün), N(türkis), C(schwarz)).

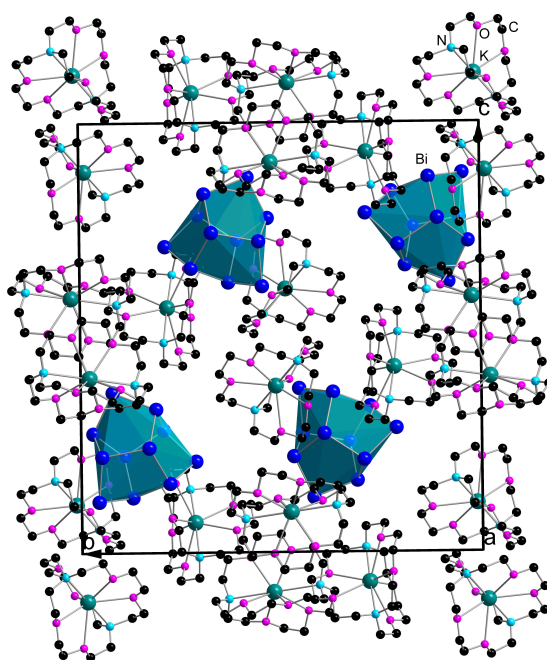


Abbildung 3.55: Ausschnitt der Kristallstruktur der Verbindung **12b**, der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung vom Wasserstoffatomen und Lösungsmittelmolekülen verzichtet (Farbschema: Bi(blau), O(pink), K(grün), N(türkis), C(schwarz)).

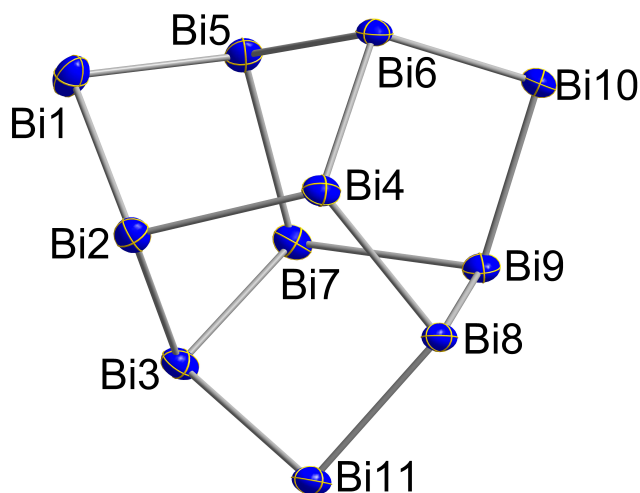


Abbildung 3.56: Polyzyklisches Anion Bi_{11}^{3-} in den Verbindungen **12a** und **12b** mit thermischen Auslenkungsparametern (50% Wahrscheinlichkeit, Bi(blau)).

Das Bi_{11}^{3-} -Anion in Verbindung **12**, dessen Strukturmotiv aufgrund seiner ungewöhnlichen Struktur von *von Schnering* mit dem Begriff „Ufosan“ belegt wurde,^[308] ist das erste polyzyklische Bismut-Polyanion und zugleich das letzte noch Fehlende und Schwerste der homologen Pn_{11}^{3-} -Reihe.^[90, 94–98, 105, 106, 109]

Von den homoatomaren *Zintl*-Anionen der Gruppe 15 sind für die Elemente P bis Sb viele unterschiedliche Spezies bekannt. Zumeist sind diese zyklisch, polyzyklisch oder bestehen gar aus oxidativ gekoppelten polyzyklischen Käfigen (vgl. Kapitel 1.3.1). Eine Regel wurde über die Jahre nicht gebrochen: Von Bismut waren bis vor kurzem nur kleine lineare oder zyklische Anionen bekannt, während die Bildung polyzyklischer Anionen nicht beobachtet worden war. Über die letzten Jahrzehnte gab es eine lange Debatte über die Existenz substituierter Bismut-Polyanionen. Bereits *Zintl* fand in seinen historischen potentiometrischen Titrationsexperimenten Hinweise auf größere Bismut-Cluster in Lösung.^[12] Des Weiteren sind Cluster mit interstitiellen Übergangsmetallen oder Metallcarbonylen bekannt, die im freien Zustand unbekannte Fragmente aus Bismutatomen beinhalten.^[126–129] Das in Verbindung **12** enthaltene Bi_{11}^{3-} -Anion kann diese Debatte nun zum Abschluss bringen, wenngleich für die Synthese recht ungewohnte Methoden angewendet wurden.

Die Struktur des Bi_{11}^{3-} -Anions ist mit der seiner leichteren Homologen topologisch identisch – mit der erwarteten Bindungsaufweitung. Die Bi–Bi-Bindungslängen (2,9164(14) – 3,0292(15) Å) stimmen mit den bekannten Werten für Bi–Bi-Einfachbindungen überein – zum Beispiel mit denen in Bi_2Ph_4 (2,990 Å) oder in $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Bi}_2$ -

N_2 (3,0648 Å).^[309, 310] Außergewöhnlich ist jedoch, dass einige der Bi–Bi–Bi-Winkel (94,08(4)°–108,25(4)°) signifikant vom 90°-Winkel abweichen, der für Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen mit dominanter 6p-6p-Wechselwirkung erwartet worden wäre. Tabelle 3.14 fasst die Strukturparameter der homologen Anionen Pn_{11}^{3-} zusammen.

Tabelle 3.14: Strukturparameter der isostrukturellen Anionen Pn_{11}^{3-} . Werte von Pn_{11}^{3-} -Spezies, die direkte Koordination an Alkalimetallionen aufweisen, sind nicht aufgeführt, da benachbarte Bindungslängen und Winkel innerhalb des Pn_{11}^{3-} -Käfigs dadurch stark beeinflusst werden.

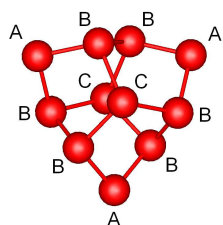
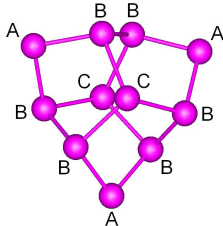
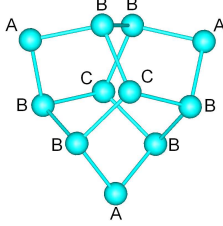
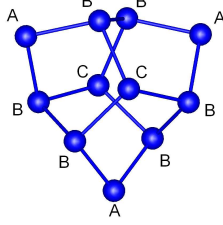
Anion	Bindungslängen	Winkel
P_{11}^{3-}	P–P [−] : 2,141 - 2,196 Å	P–P [−] –P: 94,04 - 99,11°
	P–P: 2,189 - 2,269 Å	P–P–P [−] : 96,64 - 106,86°
As_{11}^{3-}	As–As [−] : 2,356 - 2,409 Å	As–As [−] –As: 94,32 - 97,90°
	As–As: 2,420 - 2,489 Å	As–As–As [−] : 98,55 - 106,86°
Sb_{11}^{3-}	Sb–Sb [−] : 2,760 - 2,776 Å	Sb–Sb [−] –Sb: 95,82 - 96,48°
	Sb–Sb: 2,799 - 2,855 Å	Sb–Sb–Sb [−] : 98,17 - 106,77°
Bi_{11}^{3-}	Bi–Bi [−] : 2,9164(14) - 2,9489(17) Å	Bi–Bi [−] –Bi: 94,08(4) - 96,47(4)°
	Bi–Bi: 2,9658(15) - 3,0292(15) Å	Bi–Bi–Bi [−] : 96,99(4) - 108,25(4)°

Bi_{11}^{3-} – quantenchemische Studien

Die für schwere Hauptgruppenelemente ungewöhnlich großen Bindungswinkel gaben Anlass zu quantenchemischen Studien der elektronischen Situation der homologen Pn_{11}^{3-} -Reihe mittels DFT-Methoden. Wie Tabelle 3.15 zu entnehmen ist, wurden die Strukturparameter mit der für DFT-Methoden typischen leichten Bindungsverlängerung gut reproduziert.

Die LMOs erlauben in guter Näherung eine Beschreibung der Bindungssituation mit Hilfe des einfachen ZKB-Konzept (Abb. 3.57): Man erkennt Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen und freie Elektronenpaare. Somit lassen sich die unerwarteten Bindungswinkel einfach auf die sterische Restriktion der außergewöhnlichen Struktur der Anionen zurückführen.

Tabelle 3.15: Vergleich experimenteller und mittels quantenchemischer Methoden berechneter Strukturparameter der isostrukturellen Anionen Pn_{11}^{3-} .

Anion	Struktur	Bindungslängen (/Å) und Winkel (°) DFT, D_{3d}	Bindungslängen (/Å) und Winkel (°) Kristallstruktur
P_{11}^{3-}		P-P^- (B-A): 2,180 P-P (B-B, C-C): 2,239-2,279 P-P-P (B-A-B): 96,24 P-P-P-P (A-B-C, B-C-B): 100,31-102,46	P-P^- : 2,141-2,196 P-P : 2,189-2,269 P-P-P : 94,04-99,11 P-P-P-P : 96,64-106,86
As_{11}^{3-}		As-As^- : 2,414 As-As : 2,480-2,513 As-As^- -As: 96,58 As-As-As^- : 100,60-102,53	As-As^- : 2,356-2,409 As-As : 2,420-2,489 As-As^- -As: 94,32-97,90 As-As-As^- : 98,55-106,86
Sb_{11}^{3-}		Sb-Sb^- : 2,806 Sb-Sb : 2,868-2,890 Sb-Sb^- -Sb: 96,84 Sb-Sb-Sb^- : 101,25-102,71	Sb-Sb^- : 2,760-2,776 Sb-Sb : 2,799-2,855 Sb-Sb^- -Sb: 95,82-96,48 Sb-Sb-Sb^- : 98,17-106,77
Bi_{11}^{3-}		Bi-Bi^- : 2,974 Bi-Bi : 3,028-3,039 Bi-Bi^- -Bi: 97,05 Bi-Bi-Bi^- : 101,66-102,89	Bi-Bi^- : 2,9164(14)-2,9489(17) Bi-Bi : 2,9658(15)-3,0292(15) Bi-Bi^- -Bi: 94,08(4)-96,47(4) Bi-Bi-Bi^- : 96,99(4)-108,25(4)

Werden die LMOs (ausgewählte Beispiele des Bi_{11}^{3-} -Ions in Abb. 3.57) genauer betrachtet, zeigen diese jedoch eine leichte Deformation in Richtung Clusterzentrum. Die Analyse der MOs aller vier Homologen (ausgewählte Beispiele aller Homologen in Tab. 3.16) legt ebenfalls nahe, dass das einfache Bild, welches durch das ZKB-Konzept geliefert wird, einer Erweiterung bedarf. Alle „Ufosan“-artigen Anionen weisen Clusterorbitale auf. Diese werden hauptsächlich von s- und p-Atomorbitalen (AOs) unter Delokalisierung der Elektronendichte über mehrere Atome beziehungsweise das ganze Anion hinweg und auch ins Innere des Käfigs hinein gebildet, was in der einfachen Beschreibung mittels ZKB-Konzept nicht enthalten

ist.

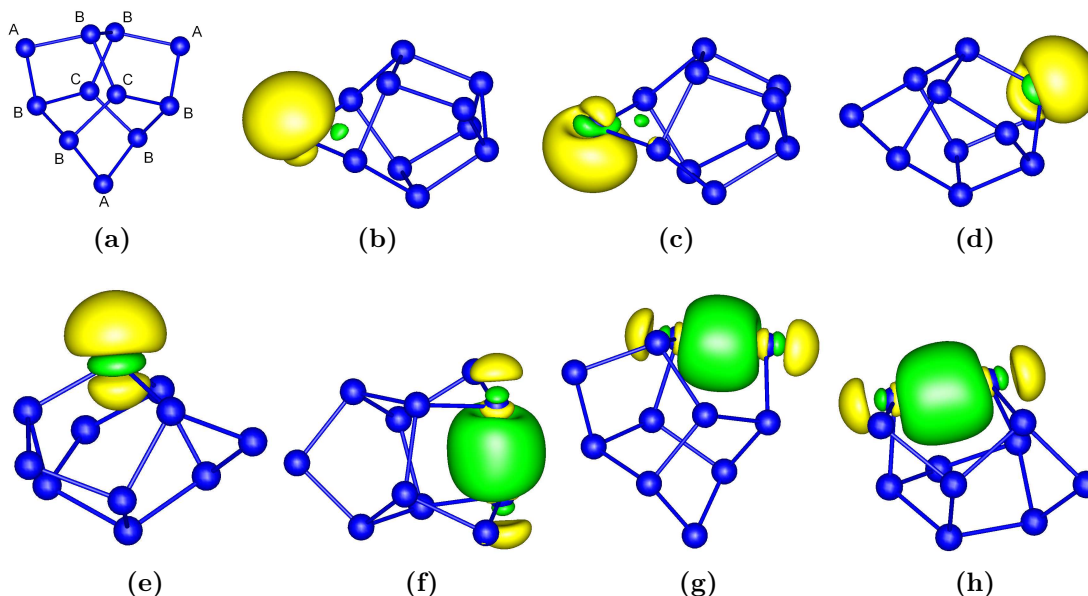


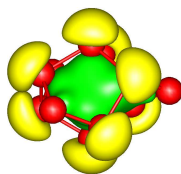
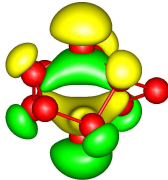
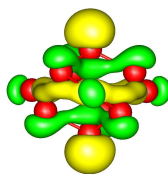
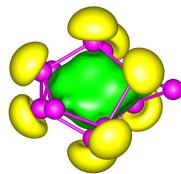
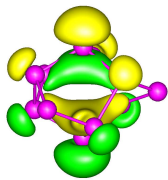
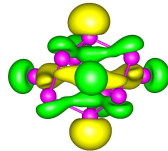
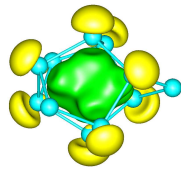
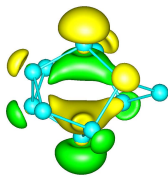
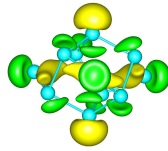
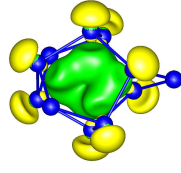
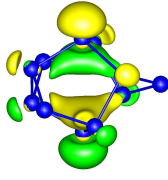
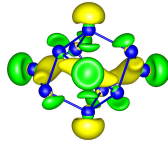
Abbildung 3.57: Repräsentative LMOs des Bi_{11}^{3-} -Anions, berechnet mittels DFT-Methoden in D_{3d} -Symmetrie. Darstellung der drei unterschiedlichen Bismut-Positionen A, B, C (a). Die dargestellten LMOs sind alle freie Elektronenpaare oder bindende Elektronenpaare: (b) und (c) freie Elektronenpaare am „Bi“ (Position A), (d) freies Elektronenpaar am dreifach gebundenen Bismutatom (Position B), (e) freies Elektronenpaar am dreifach gebundenen Bismutatom (Position C), (f) bindendes Elektronenpaar zwischen zwei Bismutatomen (Position B-Position B), (g) bindendes Elektronenpaar zwischen zwei Bismutatomen (Position A-Position B), (h) bindendes Elektronenpaar zwischen zwei Bismutatomen (Position C-Position B). Amplituden sind bei 0,033 a.u. gezeichnet.

Eine einfache und eindeutige Erklärung für die Tatsache, dass bisher keine polyzyklischen anionischen Aggregate des Bismuts bekannt sind, gibt es nicht. Weder die Position des Bismuts im Periodensystem noch seine Elektronegativität geben hierfür klare Hinweise, zumal auch polyzyklische, deltaedrische Kationen bekannt sind.^[27, 115–121] Somit lässt sich das bisherige Fehlen entsprechender Anionen lediglich auf das Fehlen geeigneter Synthesewege zurückführen. Dem konnte mit der Pyridin-induzierten Zersetzung von $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ nun entgegengewirkt werden.

Die HOMO-LUMO-Energielücke (HOMO: höchstes besetztes Molekülorbital, LUMO: niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) der homologen Pn_{11}^{3-} -Anionen wird erwartungsgemäß von oben nach unten kleiner (P: 2,33 eV, As: 2,00 eV, Sb: 1,63 eV und Bi: 1,41 eV). Die mittels DFT-Methoden berechneten Energielücken sind zwar

zumeist zu klein, allerdings zeigt sich im Trend eindeutig, dass das schwerste Homologe dasjenige ist, das am leichtesten zu oxidieren wäre, womit seine Herstellung am schwierigsten sein dürfte. Weiterhin offenbart die Analyse der MOs, dass die Elektronendichte der Clusterorbitale innerhalb des Anions mit steigender Clustergröße beim Übergang von P nach Bi immer weiter abnimmt. Umgekehrt konzentriert sich die Elektronendichte in dieser Richtung mehr auf die Pn–Pn-Kontakte, was dieselben leichter angreifbar (nukleophiler) macht.

Tabelle 3.16: Darstellung dreier typischer MO-Clusterorbitale (s-, p-, d_{z^2} -artig) in der homologen Reihe der Pn_{11}^{3-} -Anionen, inklusive der Beiträge von s- versus p-AOs zu den MOs gemäß *Mulliken*-Populationsanalysen.^[39] Amplituden sind bei 0,033 a.u. gezeichnet.

E	2s-artig	s/p	3p-artig	s/p	4d _{z²} -artig	s/p
P	 HOMO–10	11/89	 HOMO–4	1/99	 HOMO–2	9/91
As	 HOMO–10	7/93	 HOMO–4	0/100	 HOMO–2	5/95
Sb	 HOMO–10	5/95	 HOMO–4	2/98	 HOMO–3	5/95
Bi	 HOMO–10	2/98	 HOMO–4	1/99	 HOMO–3	2/98

Das Beispiel des $4d_{z^2}$ -artigen Clusterorbitals (Tab. 3.16) zeigt, wie die Elektrodendichte der acht dreibindigen Pn-Atome für $Pn = P$ über den gesamten Cluster erstreckt ist und von oben nach unten allmählich zu den (freien) p-AOs der zweibindigen Atome hin verschoben wird. Ähnliche Analysen der elektronischen Situation anderer Pn-Polyanionen, zum Beispiel für die Reihe der Norticyclan-Anionen Pn_7^{3-} , bestätigen diese Beobachtungen. Die abnehmende Tendenz zur Delokalisierung bei steigender Ordnungszahl ist für alle Homologe ähnlich. Es liegt daher nahe, anzunehmen, dass auch andere, bisher nicht bekannte polyzyklische Bismutanionen, zum Beispiel Bi_7^{3-} oder strukturell verwandte Oligomere beziehungsweise Polymere, unter geeigneten Synthesebedingungen darstellbar und isolierbar sein sollten.

Bi_{11}^{3-} – Darstellung, kernresonanzspektroskopische Studien und Bildungsmechanismus

Für die Darstellung von Bi_{11}^{3-} waren scheinbar zwei Voraussetzungen günstig: Erstens die Gegenwart eines milden Oxidationsmittels (Pyridin) und zweitens die Anwesenheit des großen Kations $[K([2.2.2]Krypt)]^+$. Um die genaue Rolle aller Reaktanten und den Verbleib der Galliumatome nach der Entstehung des Bi_{11}^{3-} -Anions zu klären, waren jedoch weitere Studien notwendig.

Das ^{71}Ga -NMR-Spektrum einer frischen Lösung von $[K([2.2.2]Krypt)]_2(GaBi_3) \cdot en$ in Pyridin- D_5 zeigt zunächst ein Signal bei $\delta = -662,04$ ppm. Damit hat das $(GaBi_3)^{2-}$ -Anion in Pyridin eine ähnliche Verschiebung, wie in *en* (vgl. Kapitel 3.3.3). Auch hier verschwindet das Signal jedoch nach drei Stunden Reaktionszeit und anschließender Filtration. Unter der Annahme, dass sich kein unsymmetrisches Produkt mit Ga-Atomen gebildet hat, deutet dies darauf hin, dass elementares Gallium mit dem Rückstand abgetrennt wurde. Weiterhin bedeutet dies, dass ein intramolekularer Redoxprozess stattgefunden haben muss. Dieser führt zu einer mittleren formalen Oxidationsstufe von $-(3/11)$ an den Bismutatomen, die in der Ausgangsverbindung formal ungeladen waren, und zu Ga^0 -Atomen mit einer vorherigen formalen Oxidationsstufe von -2 .

Zur Bildung eines Moleküls Bi_{11}^{3-} sind mindestens vier binäre $(GaBi_3)^{2-}$ -Anionen notwendig. Diese vier Anionen stellen insgesamt acht Elektronen zur Verfügung. Das sind fünf mehr, als für das „Ufosan“-Anion erforderlich sind. Daher müssen weitere Spezies am Prozess beteiligt gewesen sein. Eine davon ist das per Einkristallstrukturanalyse nachgewiesene Bi_4^{2-} -Anion des $[K([2.2.2]Krypt)]_2Bi_4$ -Nebenproduktes.^[112, 113]

Unter der Annahme, dass entsprechend der Ausbeute 0,25 Äquivalente dieses Anions mit einem Äquivalent Bi_{11}^{3-} entstand, wäre der Verbleib von dreieinhalb der acht Elektronen geklärt. Für die überschüssigen viereinhalb Elektronen, die pro Formeleinheit Bi_{11}^{3-} noch zur Verfügung stehen, ist die plausibelste Erklärung eine Reaktion mit dem Lösungsmittel Pyridin, genauer mit 4,4'-Bipyridin, dessen Bildung aus Pyridin unter Freisetzung von elementarem Wasserstoff erfolgte.

Eine beträchtliche Konzentration an elementarem Wasserstoff wurde mittels GC-Untersuchung im Gasüberstand der Reaktionslösung und auch im Gasüberstand nach Abfiltrieren und Kristallisation nachgewiesen (Abb. 3.58). Auch die Gegenwart von 4,4'-Bipyridin wurde mittels GC-Untersuchungen der evaporierten Mutterlauge nach Abschluss der Reaktion bestätigt (Abb. 3.59 und 3.60). Das EI-MS-Spektrum des Signals im Gaschromatogramm bei 7,248 Minuten belegt die Anwesenheit von 4,4'-Bipyridin als Reaktionsprodukt. Der Vergleich des gemessenen EI-MS-Spektrums mit allen bekannten Bipyridin-Spektren in der Datenbank des National Institute of Standards and Technology (NIST) belegt, dass es sich um das 4,4'-Isomer handelt.^[311]

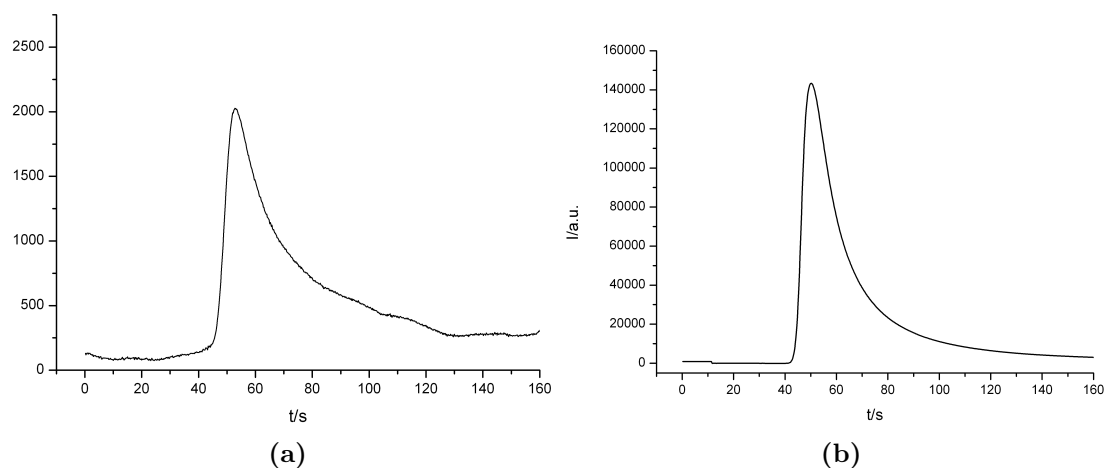


Abbildung 3.58: Ergebnis der GC-Analyse des elementaren Wasserstoffs: (a) Spektrum des H_2 -Standards (Messer Griesheim, 2,0 ppm H_2), (b) Spektrum des Gasüberstands der Reaktionslösung.

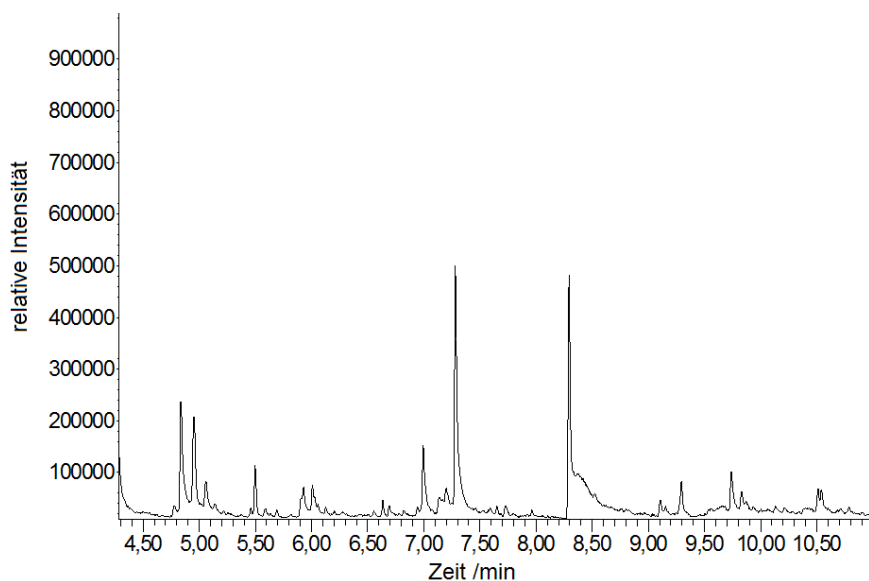


Abbildung 3.59: Gaschromatogramm der Mutterlauge der Reaktionslösung zur Bildung von Bi_{11}^{3-} nach drei Stunden Reaktion und sanfter Evaporierung.

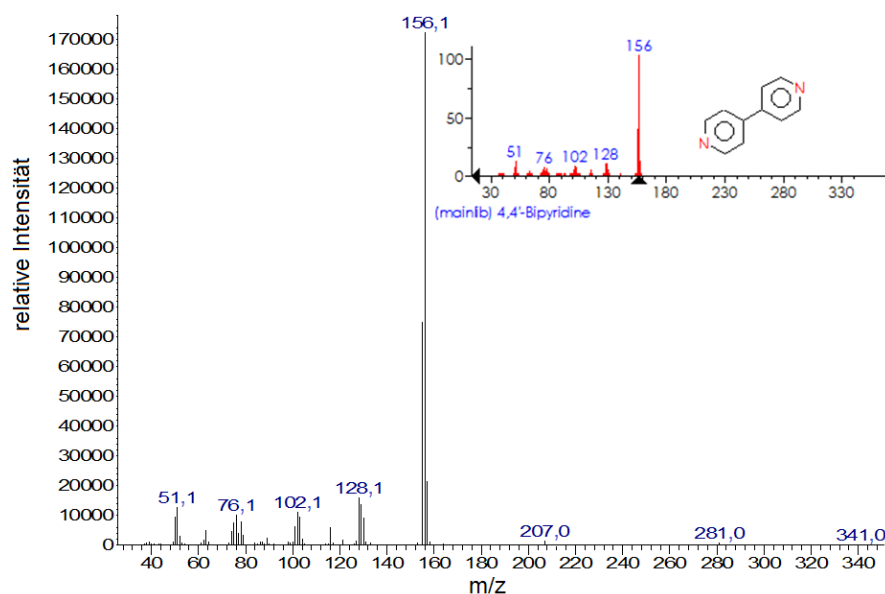
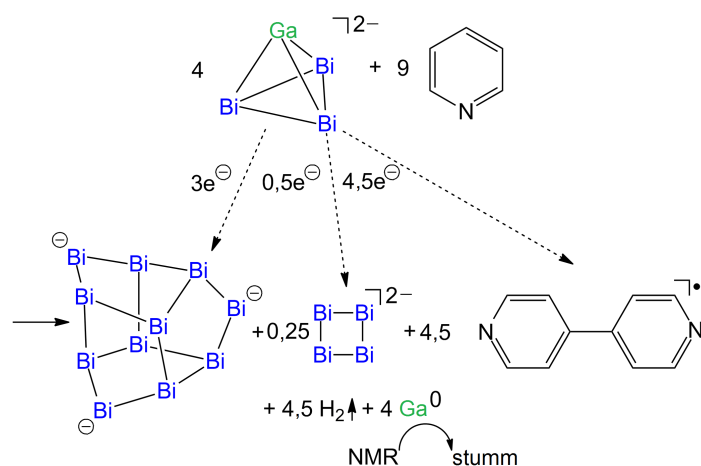


Abbildung 3.60: Zum Gaschromatogramm (Abb. 3.59) EI-MS-Spektrum des Signals bei 7,284 Minuten im Gaschromatogramm von Abbildung 3.59 und das Vergleichsspektrum von 4,4'-Bipyridin aus der NIST-Datenbank.^[311]

Die Reduktion von Bipyridin unter elektrochemischen Bedingungen ist literaturbekannt.^[312] Eine Dimerisierung von Pyridin mit nachfolgender Reduktion unter Bildung eines Bipyridin-Radikalanions unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung

wurde vor kurzem auch in der Arbeitsgruppe von *Sevov* bei der Bildung des heterometallischen Clusteranions $[\text{Bi}_4\text{Ni}_4(\text{CO})_6]^{2-}$ aus $[\text{Bi}_3\text{Ni}_4(\text{CO})_6]^{3-}$ in Pyridin postuliert.^[126] Zwar konnte das Radikalanion in Lösung direkt bisher nicht nachgewiesen werden, allerdings fielen mitunter Salze in kristalliner Form an, die das Bipyridin-Anion enthalten und seine Existenz zweifelsfrei belegen. Der direkte Beweis konnte auch in dieser GC-Studie nicht erbracht werden. Die Annahme ist jedoch schlüssig, wenn bedacht wird, dass für die Bildung der Titelverbindung das Lösungsmittel Pyridin zwingend erforderlich ist. Die elektroneutrale Reaktion von zwei Molekülen Pyridin zu 4,4'-Bipyridin und elementarem Wasserstoff sowie die Elektronenaufnahme des entstandenen organischen Produkts sind somit Bestandteil der Bildungsreaktion von Verbindung **12**. Schema 3.5 fasst die Reaktion, die zur Bildung des Bi_{11}^{3-} -Anions führt, noch einmal zusammen.



Schema 3.5: Stöchiometrisches Reaktionsschema zur Bildung des Anions in **12** durch Elektronentransfer von der Ausgangsverbindung auf Bismutanionen und Pyridin.

Bi_{11}^{3-} – Variation der Reaktionsbedingungen

Es blieb zu untersuchen, ob die analysierten Redoxprozesse bei der Bildung von Bi_{11}^{3-} nur in genau dieser einen Kombination an Reaktanten und Lösungsmittel ablaufen können. Eine Serie weiterer Untersuchungen mit leicht veränderten Reaktionsbedingungen brachte hier den Aufschluss, wobei unterschiedliche Startmaterialien zum Einsatz kamen: Das binäre Anion $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ ^[179] wurde durch Bi_2^{2-} (a),^[110, 111] Bi_4^{2-} (a),^[112, 113] $(\text{InBi}_3)^{2-}$ (b)^[179] und $(\text{Sn}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ (c)^[175, 176, 191] ersetzt. Außerdem wurde die ursprüngliche Reaktion zum Vergleich auch in *dmf* anstelle von Pyridin durchgeführt.

Die Reaktion in *dmf* führt lediglich zur Kristallisation des bekannten Produktes $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2\text{Bi}_4$.^[112, 113] In allen anderen Kontrollreaktionen wurde entweder die Ausgangsverbindung zurückgewonnen (a) oder es fielen schwarze, pulverartige Mischungen nicht-kristalliner K_2Bi_x -Phasen ($x \leq 4$) neben elementarem In (b) oder Sn (c) an. Bei keiner der Kontrollreaktionen kam es zur Bildung eines kristallinen Feststoffes, der das Bi_{11}^{3-} -„Ufosan“-Anion enthielt. Diese Kontrolluntersuchungen stützen den oben genannten Reaktionsmechanismus.

In einer letzten Studie wurde der Versuch unternommen, das während der Reaktion freigesetzte Galliumatom mit einem Liganden abzufangen. Daher wurde 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden (TMPI), welches zu den *N*-heterozyklischen Carbenen (NHCs), dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionskontrolle durchgeführt mittels ^{71}Ga -NMR zeigte wie bei obiger Reaktion ein Verschwinden des Signals des Eduktanions $(\text{GaBi}_3)^{2-}$. Nach Kristallisation konnten auch die Verbindungen **12** und das Nebenprodukt $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2\text{Bi}_4$ in ungefähr gleichen Ausbeuten und gleichem Verhältnis einkristallin erhalten werden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösung wiesen nach zwei Stunden Rühren und Filtration neben dem Signalsatz für das freie TMPI einen zweiten Signalsatz mit deutlich verschobenen Signalen für das Kohlenstoffcarbenatom auf (Abb. 3.61 und 3.62, freies TMPI: $\delta = 242,1$ ppm, Reaktion: $\delta = 147,0$ ppm; 183,5 ppm).

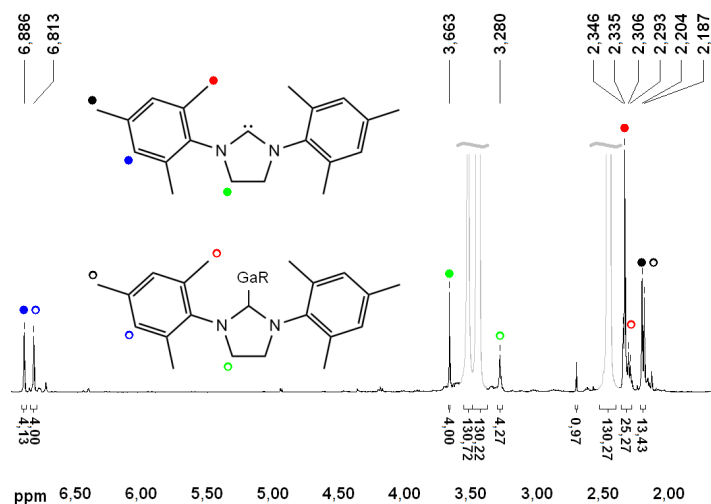


Abbildung 3.61: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach zwei Stunden Rühren und Filtration. Die Signale wurden dem TMPI (●) oder einer zweiten Spezies (○) zugeordnet. Unterschiedliche Farben erleichtern die Zuordnung. Die grauen Signale gehören zu den Wasserstoffatomen von *en* (Startmaterial) oder [2.2.2]Krypt.

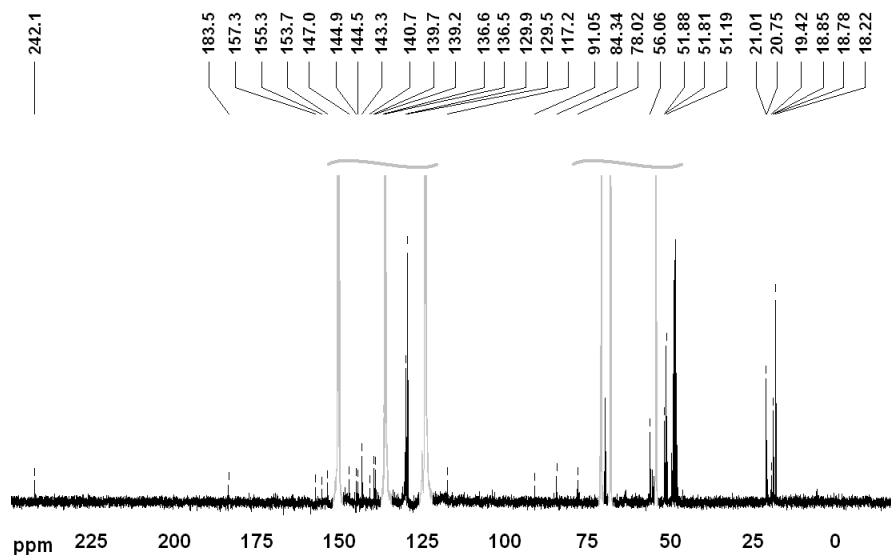


Abbildung 3.62: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach zwei Stunden Rühren und Filtration. Die grauen Signale gehören zu *en* (Startmaterial), Pyridin oder [2.2.2]Krypt.

In ESI-MS-Spektren der gleichen Reaktionslösung (Abb. 3.63) befinden sich Signale, die auf Organogallium-Spezies hindeuten. Eines dieser Signale lässt sich dem Na^+ -Addukt von $\text{Ga}=\text{TMPI}$ zuordnen (Abb. 3.64).

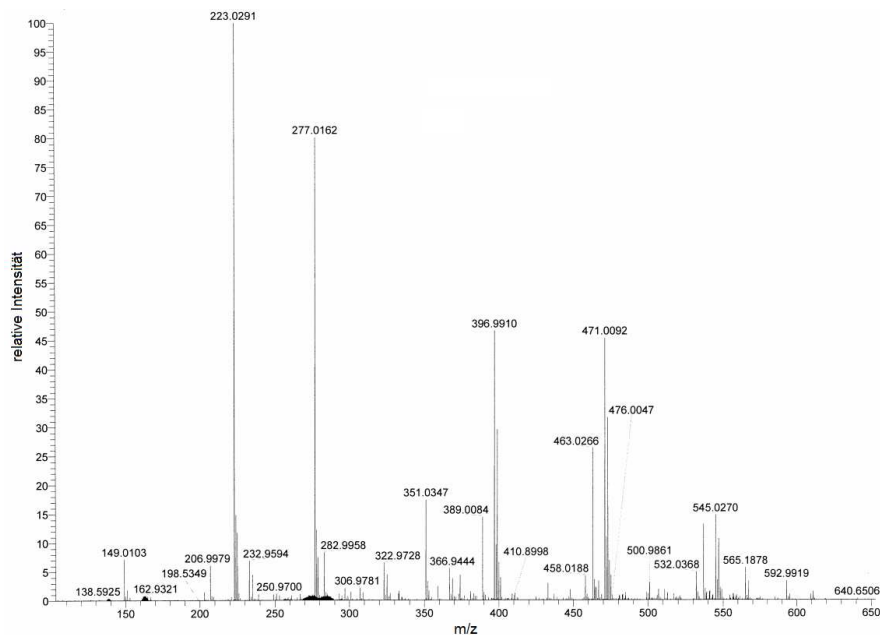


Abbildung 3.63: Übersichts-ESI-MS-Spektrum der Reaktionslösung nach zwei Stunden Rühren und Filtration.

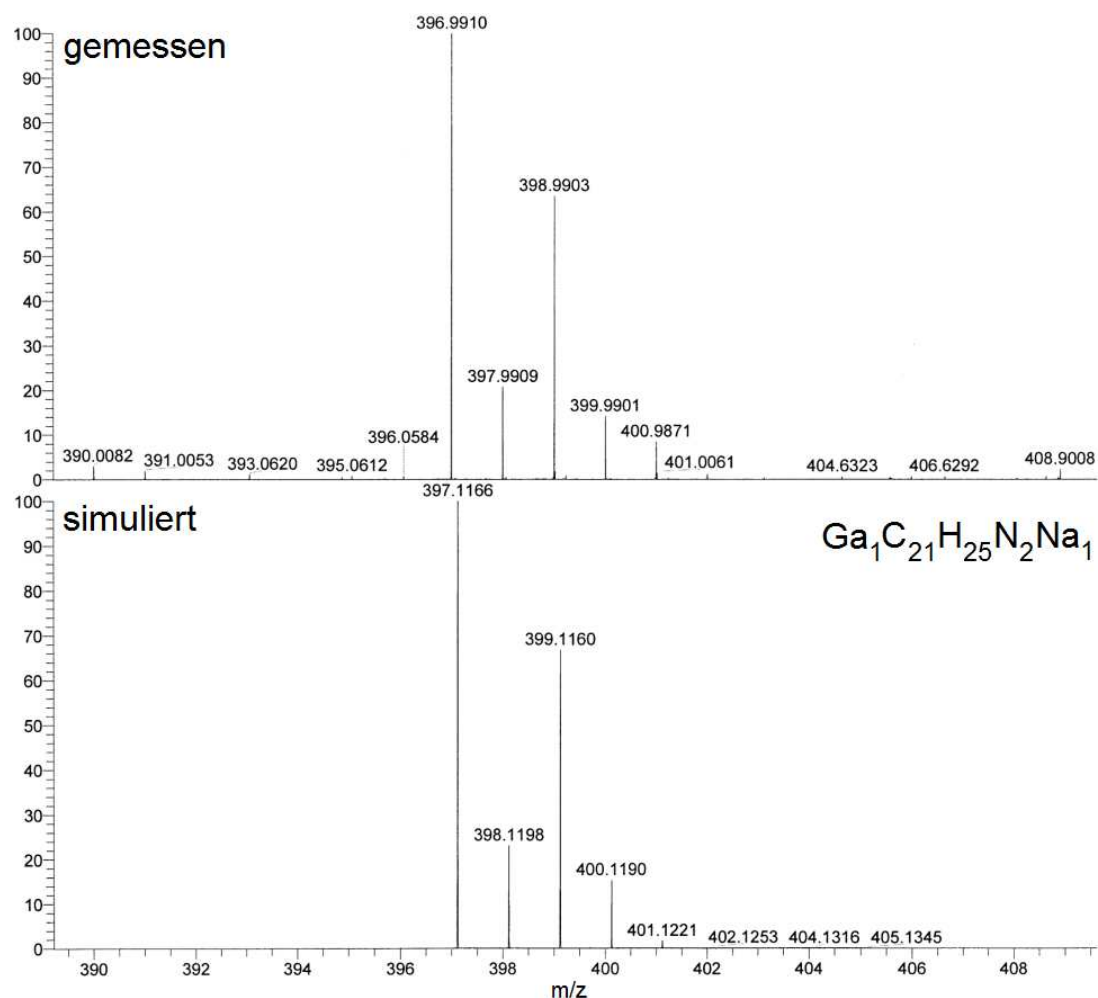


Abbildung 3.64: ESI-MS-Spektrum und Simulation des Peaks bei 396,9910 m/z.

Ohne weitere Informationen konnten die weiteren NMR-Signale ($\delta = 147,0$ ppm; 183,5 ppm) nicht weiter zugeordnet werden. Eine Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen möglicher Spezies mittels DFT-Methoden sollte zeigen, ob es sich bei den zusätzlichen Signalen tatsächlich um Moleküle mit Gallium-Kohlenstoff-Bindung handelt. Folgende Spezies wurden hierzu modelliert: $[(\text{Bi}_3\text{Ga})-\text{TMPI}]^{2-}$ (**A**), $[\text{Ga}=\text{TMPI}]^-$ (**B**), $[py \rightarrow \text{Ga}-\text{TMPI}]^-$ (**C**), $[\text{TMPI}=\text{Ga}=\text{TMPI}]^-$ (**D**), $[\text{H}_2\text{Ga}-\text{TMPI}]^-$ (**E**), $[\text{H}_3\text{Ga} \leftarrow \text{TMPI}]$ (**F**). Für die genannten Moleküle erfolgte anschließend die Berechnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen ebenfalls mittels DFT-Methoden (Abb. 3.65 und Tab. 3.17).

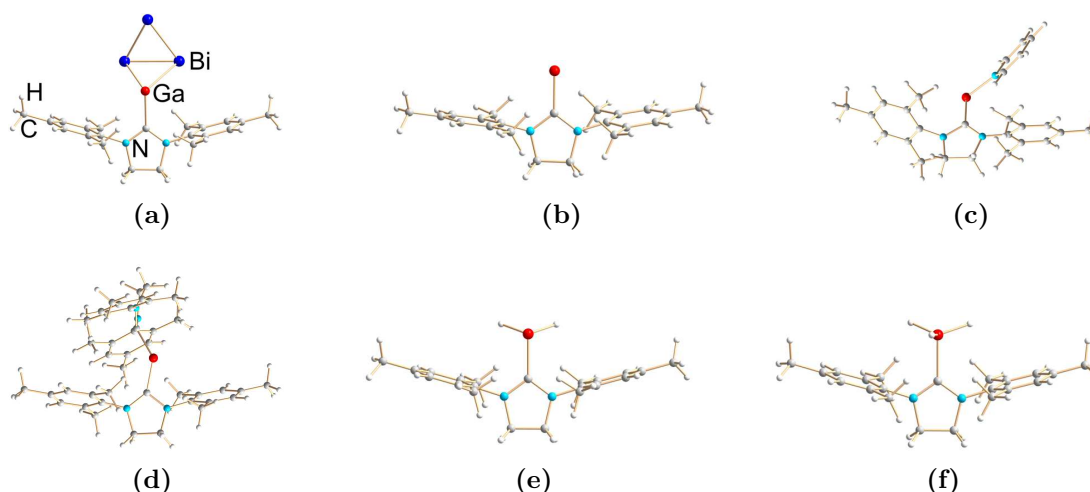


Abbildung 3.65: Strukturen der Spezies **A-F** (a-f) mit Ga-TMPI-Interaktion, optimiert mittels quantenchemischer Berechnung unter Verwendung von DFT-Methoden (Farbschema: Bi(blau), Ga(rot), N(türkis), C(grau)).

Tabelle 3.17: Berechnete Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C -NMR von TMPI und den hypothetischen Spezies **A-F** im Vergleich mit dem experimentell gemessenen Spektren (Abb. 3.61 und 3.62). Die besten Übereinstimmungen von berechneten und gemessenem Carben-Kohlenstoff-Signalen sind farblich hervorgehoben. Die chemische Verschiebungen der Atome von Pyridin sind nicht aufgelistet.

Spezies	TMPI _{free}	A	B	C	D	E	F	Exp.
Carben-C	242,59	274,75	261,93	184,13	148,21/190,26	214,32	206,45	147,0 , 183,5 , 242,1
Imidazolidinyliden-C	51,48	19,63	56,18	52,43	55,70/52,41	50,31	52,01	51,19, 51,81, 51,88
C _{arom} (neben N)	140,01	93,66	141,52	134,34	141,53/137,27	141,71	136,22	in Summe: 129,5,
C _{arom} (ortho)	136,94	158,55	141,72	135,92	138,49/139,53	141,71	135,22	129,9, 136,5, 136,6,
C _{arom} (meta)	129,83	130,77	129,47	130,46	128,83/129,28	129,97	130,31	139,2, 139,7, 140,7
C _{arom} (para)	136,87	128,11	133,34	129,11	128,76/129,27	132,47	139,81	
C _{methyl} (am ortho-C)	18,51	18,72	20,81	19,08	21,51, 20,70	20,53	18,93	18,22, 18,78, 18,85,
C _{methyl} (am para-C)	21,29	22,04	20,67	21,01	21,03, 20,87	21,41	21,29	19,42, 20,75, 21,01
C _{Pyridin} (ortho)				148,67				
C _{Pyridin} (meta)				124,77				
C _{Pyridin} (para)				105,53				
H (CH ₂ Imidazolinium)	3,67	4,95	3,87	3,14	3,74/3,22	3,37	3,84	3,66/3,28
H (CH ₃ am ortho-C)	2,38	1,11	2,51	1,84	2,20/2,07	2,53	2,40	2,29-2,35
H (CH ₃ am para-C)	2,25	2,30	2,10	2,28	2,20/2,21	2,48	2,65	2,19-2,20
H (CH am meta-C)	6,93	6,28	5,86	6,11	6,19/6,04	6,63	7,11	6,89/6,81
H (GaH)						2,26	3,36	
H (am ortho-C _{Pyridin})				6,96				8,69
H (am meta-C _{Pyridin})				4,25				7,19
H (am para-C _{Pyridin})				4,01				7,57
Verbleibende Signale nicht-identifizierter organischer Spezies/Fragmente								Summe: 56,06, 78,02, 84,34, 91,05, 117,2, 143,3, 144,5, 144,9, 153,7, 155,3, 157,3

Die meisten Aggregate zeigen nur kleine Unterschiede zwischen berechneten ^1H - und ^{13}C -NMR-Signalen des Phenylrings, der Methylgruppen und des Imidazolidinylidens und denen am freien TMPI-Molekül, die mit dem Fehler der Methode im Einklang sind (**B-F**). Lediglich die berechneten Signale von Spezies **A** weichen merklich von den detektierten Verschiebungen ab (hier besonders die der aromatischen Kohlenstoffatome). Dies ist in diesem Fall auf die schwache Interaktion der Phenylringe mit den Bismutatomen des (GaBi_3) -Fragments zurückzuführen. Die anderen Spezies (**B-F**) unterscheiden sich hauptsächlich in den berechneten Verschiebungen der Carben-Kohlenstoffatome. Die Werte, die für **C** ($\delta = 184,13$ ppm) und **D** ($\delta = 148,0$ ppm; $190,26$ ppm) quantenchemisch ermittelt wurden, stimmen hier am besten mit den experimentellen Daten ($\delta = 147,0$ ppm; $183,5$ ppm) überein. Die zwei Signale der Verbindung **D** rühren von zwei nicht äquivalenten TMPI-Liganden her. Das zweite Signal wurde nicht im gemessenen NMR-Spektrum beobachtet. Hier kann nicht näher geklärt werden, ob a) **D** die einzig präsente Spezies in Lösung ist und das zweite Signal im gemessenen Spektrum um $\Delta\delta = 6$ ppm verschoben ist (ähnlich den Abweichungen anderer Kohlenstoffatome), b) nur die Spezies **C** in Lösung existiert, womit das Signal bei $\delta = 183,5$ ppm nicht erklärt werden kann oder c) **C** und **D** nebeneinander koexistieren und das zweite Signal von **D** bei der gleichen Verschiebung detektiert wird, wie das der Verbindung **C**. Insgesamt acht Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum können nicht zugeordnet werden. Einige dieser befinden sich in Übereinstimmung mit berechneten Signalen der Verbindung **A**, einem möglichen Intermediat, welches weiter fragmentiert. Da nicht alle Signale von **A** im NMR-Spektrum zu finden sind, ist dies allerdings eine recht vage Vermutung. Wahrscheinlich stellt der erste Reaktionsschritt, also die Annäherung des *N*-heterozyklisches Carben-Moleküls an das Eduktanion $(\text{GaBi}_3)^{2-}$, bereits den Beginn der Fragmentierung dar: Im hierbei gebildeten Anion **A** wurde eine Ga–C-Bindung geknüpft und dabei eine Ga–Bi-Bindung gebrochen. Die elektronische Struktur des $(\text{GaBi}_3)^{2-}$ -Anions erklärt dies (Abb. 3.66). Die drei höchsten besetzten Molekülorbitale belegen die *Lewis*-basischen Eigenschaften am Galliumatom (σ -Donor: HOMO–1) oder an den Bismutatomen, inklusive der (GaBi_3) -Interaktion (π -Donor: HOMO). Nur eine reine σ -Donor-Aktivität des Anions könnte ohne signifikante Auswirkung auf das Tetraedergerüst erfolgen. Sollte jedoch zugleich/nur das HOMO als π -Donor wirken, schwächte dies die Ga–Bi-Bindung. Sowohl LUMO als auch LUMO+1 sind typische π -Akzeptororbitale. Eine Verschiebung von Elektronendichte in diese Orbitale würde zur Schwächung oder gar zum Bruch der Bi–Bi- oder Ga–Bi-Bindungen führen. Sowohl Donor-

als auch Akzeptorwechselwirkungen mit diesen Orbitalen lassen das (GaBi₃)-Tetraeder fragmentieren.

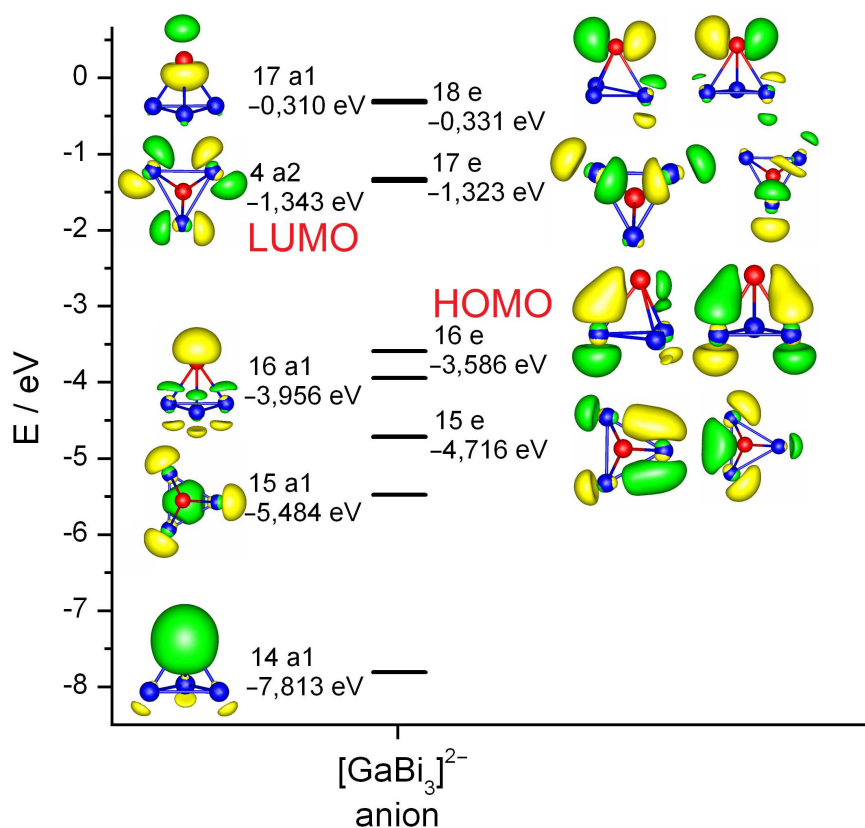
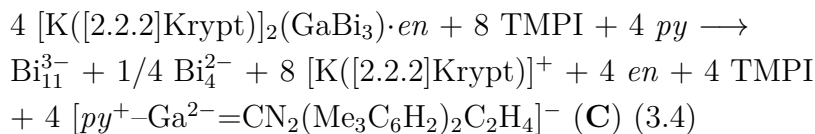


Abbildung 3.66: Molekülorbital-Diagramm und Darstellung der betreffenden Molekülorbitale der Grenzorbitalregion des Anions (GaBi₃)²⁻ (HOMO (e) bei -3,59 eV, LUMO (a₂) bei -1,34 eV). Quantenchemische Rechnungen erfolgten mittels DFT-Methoden in der Punktgruppe C_{3v}. Amplituden sind dargestellt bei 0,05 a.u. (Farbschema: Bi(blau), Ga(rot)).

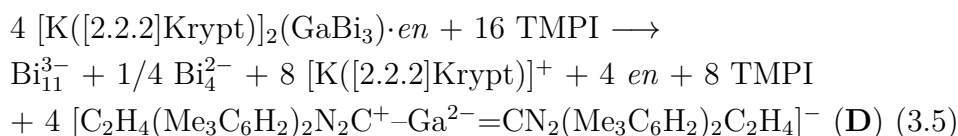
Die Bildung eines Ga-TMPI-Addukts (**B**) ist in Lösung vermutlich nicht präferiert, da das Galliumatom hier sterisch nicht abgesättigt wäre. Hier bedürfte es einer weiteren Stabilisierung. Die Koordination eines Pyridin-Moleküls (**C**) oder eines weiteren TMPI-Moleküls (**D**) würde das Aggregat stabilisieren. Protonierte Spezies (**E** oder **F**) mögen prinzipiell existieren. Allerdings würde ihre Bildung die Deprotonierung eines weiteren Moleküls (TMPI, Pyridin oder *en*) erfordern, was jedoch nicht beobachtet wurde.

RGaCl_x-Verbindungen, wie sie bereits in vielen Veröffentlichungen vorgestellt wurden,^[313–317] bilden sich vermutlich auch nicht, da dies nur unter Umpolung am Galliumatom erfolgen könnte. Für solche Spezies gab es in den Spektren der ge-

wählten Analysemethoden auch keine Anzeichen. Außerdem wurde der Großteil der Chloridionen als Natriumchlorid abfiltriert; somit könnten allenfalls nur Spuren solcher Halogenide in Lösung vorliegen. Die folgenden Gleichungen illustrieren, wie es zur Bildung der beiden Spezies **C** und **D** gekommen sein könnte:



oder



Krossing und Mitarbeiter haben erst kürzlich die Kristallstruktur des Salzes eines verwandten, stabilen Kations bestimmt. Bei $[\text{Ga}(\text{IPr})_2]^+$ ($\text{IPr} = 1,3\text{-Bis}(2,6\text{-diisopropylphenylimidazol-2-yliden})$) handelt es sich um ein zweifach oxidiertes Analogon von **D** mit einem anderen NHC.^[318]

Ob die um zwei Elektronen reichere Spezies ebenso stabil sein könnte, lässt sich anhand umfassender quantenchemischer Untersuchungen von *Frenking* und Mitarbeitern abschätzen. In ihren Studien untersuchten sie die zu **D** isoelektronische Carbodicarben-Familie mit formal nullwertigem Kohlenstoffatom.^[319–321] Kurz darauf konnte durch die Gruppe von *Bertrand* die Stabilität experimentell bestätigt werden.^[322–324]

In nachfolgenden Studien wurde sowohl theoretisch als auch experimentell bewiesen, dass qualitativ identische Ergebnisse auch mit den schwereren Tetrel(0)-Homologen erhalten werden können; Rechnungen sagen zudem eine entsprechende Erweiterung auf die negativ geladenen Analoga der Gruppe 13 mit einem Imidazolium-basierten NHC voraus.^[325, 326] Die hier vorgestellten Ergebnisse deuten darauf hin, dass solche Spezies stabil und auch experimentell zugänglich sein sollten.

Bi_{11}^{3-} – Zusammenfassung

Das „Ufosan“-artige Bi_{11}^{3-} -Anion ist nicht nur neu und unerwartet, die Analyse der Reaktionsbedingungen und des erstmals näher studierten Bildungsmechanismus

eröffneten eine Diskussion, ob und wie für P_4 und As_4 bekannte Syntheseprotokolle auf isolobale Ausgangsverbindungen übertragbar sind. Polyzyklische Bismut-Polyanionen galten bisher als unbekannt, wodurch sich das Element Bismut von seinen leichteren Homologen unterschied. Die erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, dass spezifische Reaktionsbedingungen für die Bildung des Bi_{11}^{3-} -Anions essenziell sind, und dass generell nichts gegen die Bildung weiterer, auch größerer Bismut-Polyanionen spricht.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von der Diplomarbeit und den Vorarbeiten von *F. Lips*, die mit binären Anionen $(\text{Tt}_2\text{Pn}_2)^{2-}$ der Gruppe 14 ($\text{Tt} = \text{Sn}$) und Gruppe 15 ($\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$) arbeitete, konnte in dieser Doktorarbeit ein ergänzender Beitrag zu den intermetalloiden Clustern der Kombination Lanthanoid-Zinn/Blei-Bismut geleistet und erstmalig die Reaktivität von heteroatomaren Gruppe-13-Bismut-*Zintl*-Anionen – $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ – untersucht werden.

1. So wurde ein geeigneter synthesechemischer Zugang zu den bereits häufig zur Darstellung intermetalloider Cluster verwendeten $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ -Komplexen gefunden. Durch eine vorausgegangene Deprotonierungs-Deuterierungs-Reaktionskaskade war es weiterhin möglich, den Liganden des Lanthanoid-Komplexes (Cp^{Me_4}) zu deuterieren. Dies erlaubte in einer Reaktion, die zur Bildung eines intermetalloiden Clusters führte, erstmals, nähere Einblicke in die Reaktivität dieses Liganden zu gewinnen (siehe Punkt 3.).

2. In einer Studie mit unterschiedlichen Elementkombinationen Lanthanoid-Blei-Bismut (Lanthanoid: La, Ce, Nd, Gd, Sm, Tb) konnte untersucht werden, inwieweit die Größe des interstitiellen Lanthanoidions einen Einfluss auf die Stabilität unterschiedlicher Enneaedertypen der umgebenden Hauptgruppenmetall-Hülle ausübt. Hierbei wurde gezeigt, dass die kleineren Lanthanoidionen ein 13-Atom-Enneaeder gegenüber einem 14-Atom-Enneaeder als äußere Hülle vorziehen. Die weitergehenden Arbeiten zu den endohedralen Lanthanoid-Zinn-Bismut-Clustern (Lanthanoid: Nd, Sm) führten zu den vergleichbaren Verbindungen den Samarium- (Anion der Verbindung **2**) und Neodym-Analoga (Anion der Verbindung **3**) von bereits bekannten Anionen mit 13- und 14-Atom-Enneaeder-Topologien. Aufgrund der schlechten Qualität der Datensätze der Einkristallstrukturanalyse konnte für die Verbindungen **2-3** lediglich ein Strukturmodell generiert werden.

3. Hinter der isoelektronischen Substitution der Edukt-*Zintl*-Anionen $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ stand die Idee, eine Selektion der beiden zumeist kokristallisierenden, ternären En-

neae der zu bewirken. Die Verwendung des binären Anions $(\text{InBi}_3)^{2-}$ in Reaktionen mit Lanthanoid-Komplexen des Typs $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$), die mit $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ zuvor zur Bildung von Verbindungen der intermetalloiden Sn/Pb-Bi-Cluster genutzt worden waren, führte zu einer Vielzahl von Verbindungen mit verbrückten 13-Atom-Clustern – $\{[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$, Anionen der Verbindungen **4-6**) – und einem nicht-verbrückten Anion – $[\text{Ce}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ (Anion der Verbindung **7**). Die Analyse der in den Verbindungen **4-6** enthaltenen Anionen offenbarte weitere Unterschiede in den Eigenschaften und der Reaktivität von $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ -Anionen gegenüber ihren isoelektronischen $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ -Analoge. Die im Vergleich zu den Tetrelatomen höhere Basizität der Indiumatome wird in den meisten Fällen durch eine Verbrückung eines formal positiv geladenen „ Bi^+ “-Atoms kompensiert, wenngleich in einem Fall ein isolierter Cluster erhalten wurde. Quantenchemische Studien erlaubten einen Einblick in die Stabilität der intermetalloiden Cluster und konnten zum Vergleich der verwandten Cluster genutzt werden. Wie aufgrund der isoelektronischen Substitution erwartet, wurde das 14-Atom-Enneaeder in keinem Fall erzeugt.

Eine weitere Erhöhung der Basizität am Trielatom, durch Tausch der Indium- gegen Galliumatome, erlaubte die Darstellung von Verbindungen der ersten protonierten ternären intermetalloiden Clusteranionen – $[\text{Ln}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ und $[\text{Ln}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$; Anionen der Verbindungen **8** und **10**). Auch hier wurde nur die 13-Atom-Topologie erhalten. Die erstmalige Protonierung half, die Bildung des 13-Atom-Enneaeders besser zu verstehen. Durch die genaue Analyse der Nebenprodukte mit unterschiedlichen spektroskopischen und spektrometrischen Methoden sowie quantenchemischen Analysen konnte nicht nur die Herkunft der Protonen, sondern auch der Verbleib der Elektronen und des Komplexliganden Cp^{Me_4} geklärt werden. Dabei erwiesen sich die Clusteranionen als C–H- und/oder C–C-bindungsaktivierend. Diese Beobachtung sollte in Zukunft dazu führen, gezielt die Reaktivität intermetalloider Clusteranionen auf katalytische Aktivität hin zu untersuchen.

In einer Reaktion, die zur Darstellung einer Verbindung mit intermetalloiden Lanthan-Gallium-Bismut-Clustern führen sollte, wurde eine Verbindung mit einem neuen großen binären Gallium-Bismut-Anion erhalten, dessen Topologie bisher noch nicht bekannt war – $(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16})^{4-}$ (Anion der Verbindung **11**). Von dieser Beobachtung lässt sich ableiten, dass sich unter den gegebenen Bedingungen auch größere binäre Anionen bilden können. Dies könnte weiterverfolgt ermöglichen, kleine Anionen-Bausteine unter geeigneten Bedingungen auch als Edukte für grö-

ßere Stränge, Schichten oder Netzwerke einzusetzen.

4. Mit dem Versuch, die Reaktionsparameter, speziell das Lösungsmittel, zu ändern, gelang die Darstellung einer Verbindung mit dem ersten polyzyklischen Bismutanion, dem schwersten Homologen der Pn_{11}^{3-} -, „Ufosan“-Reihe – Bi_{11}^{3-} (Anion der Verbindung **12**).

5. Die Existenz dieses Anions lässt vermuten, dass noch weitere Verbindungen zugänglich sein sollten, die polyzyklische Bismut-Polyanionen enthalten. Im Zuge dessen kam die Idee auf, P_4 -Aktivierungsreaktionen auf isoelektronische, heteroatomare *Zintl*-Anionen anzuwenden. Erste Ergebnisse mit NHCs zeigen, dass die Aktivierungen vielversprechend sein können. So wurde die Bildung bisher unbekannter anionischer Ga-NHC-Addukte beobachtet, womit auch der Verbleib der Galliumatome in der Reaktion geklärt werden konnte. Die Reaktion führte wiederum zur Kristallisation der Verbindung **12**. Abbildung 4.1 fasst den Großteil der Ergebnisse noch einmal grafisch zusammen.

Viele der begonnenen Studien sind noch nicht endgültig abgeschlossen. Einige Verbindungen sollten weiter charakterisiert werden, um ein tieferes Verständnis von Struktur, Stabilität und Bildung zu erlangen. Andere Verbindungen, die potenziell zugänglich sein sollten (Verwendung weiterer Lanthanoid-Komplexe) wurde noch nicht dargestellt. Gleichzeitig dienen die Ergebnisse dieser Doktorarbeit als Motivation für weitere Untersuchungen auf diesem Themengebiet, als da wären: Es sind noch nicht alle Hauptgruppenelementkombinationen für P_4 -artige, binäre *Zintl*-Anionen realisiert und eingesetzt worden (z.B. $(\text{Ge}_2\text{As}_2)^{2-}$, $(\text{TlBi}_3)^{2-}$). Auch sollten anstelle der Lanthanoid-Komplexe noch andere Übergangsmetall- oder gar Aktinoid-Komplexe (z.B. $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ (1,5-Cyclooctadien (cod)), Uranocen) für die Reaktionen verwendet werden. Die hohe Basizität der Trielatome sollte genutzt werden, um Elektrophile an die intermetalloiden Cluster zu binden. Auch die Vielfalt an P_4 -Aktivierungsreaktionen bedarf weiterer Evaluation zur Übertragung auf die Reaktionen mit isoelektronischen, binären *Zintl*-Clustern. Möglicherweise eignen sich sowohl die binären Anionen als auch die intermetalloiden Cluster als Edukte zur Darstellung von oligomerisierten Anionen, nanoskaligen Partikeln beziehungsweise Netzwerken. Weiterhin ist die Eignung der Clusteranionen für Katalyse-Reaktionen untersuchenswert. Eine effiziente Anwendung in der Katalyse wird aber erst dann möglich sein, wenn die Cluster geträgert oder in Lösung gegen äußere Einflüsse wie (feuchte) Luft oder Licht beständig sind, was durch organische Funktionalisierung und/oder Aggregation denkbar wäre.

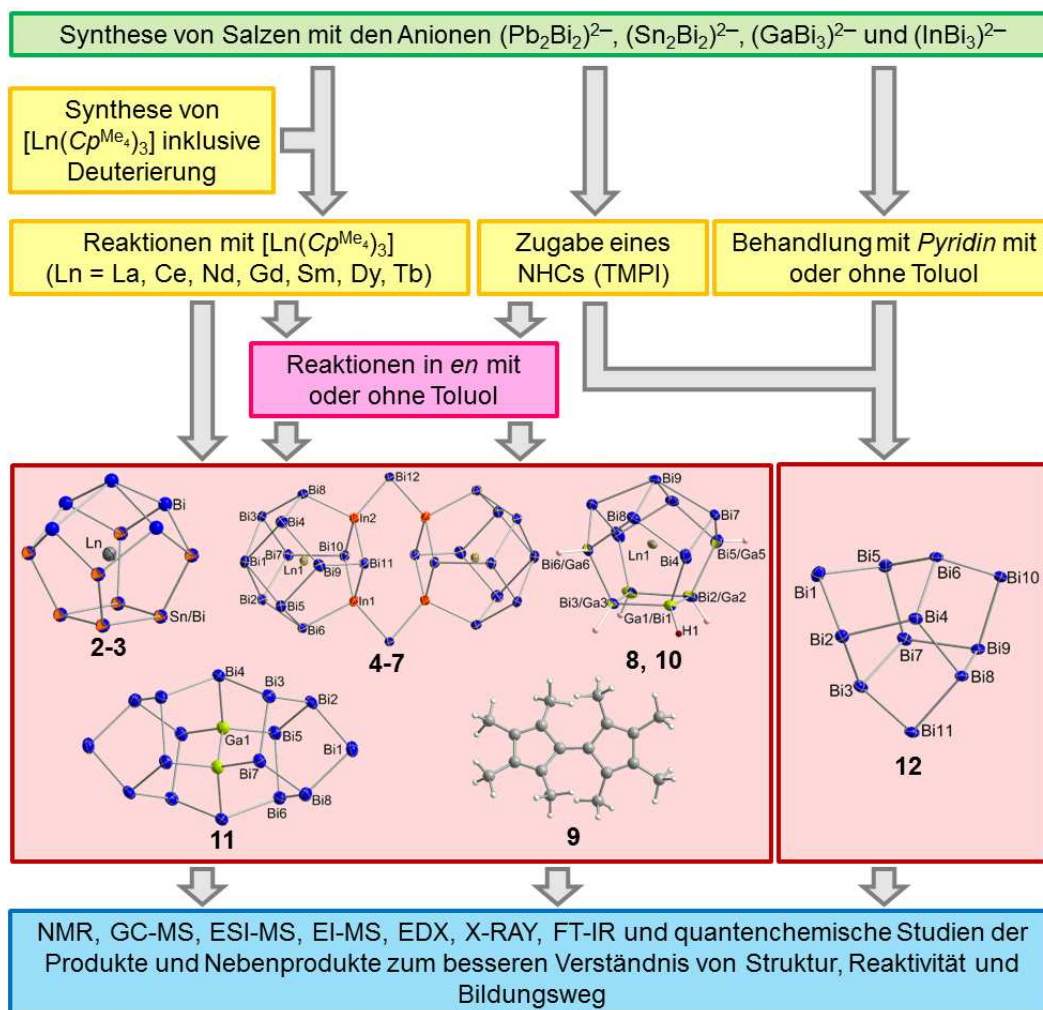


Abbildung 4.1: Zusammenfassung der Untersuchungen zur Chemie tetraedrischer, binärer *Zintl*-Anionen.

5 Summary and Outlook

Based on the diploma thesis and work on the binary anions $(\text{Tt}_2\text{Pn}_2)^{2-}$ of group 14 ($\text{Tt} = \text{Sn}$) and group 15 ($\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$) by my former colleague, *F. Lips*, this thesis contributed to the group of intermetalloid clusters of the elemental combination lanthanide tin/lead bismuth. Furthermore, the reactivity of heteroatomic group 13 bismuth *Zintl* anions of the formula $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ were examined.

1. A new protocol was designed for the formation of $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ complexes (Ln in general), often successfully used in the formation of intermetalloid clusters. An additional previous deprotonation deuteration cascade made it possible to deuterate the lanthanide complex ligand Cp^{Me_4} . The application of deuterated lanthanide complexes in the formation of compounds including intermetalloid clusters gave further insight into the building mechanism of these clusters as well as the reactivity of the ligand (also see point 3.).
2. In a further study, various elemental combinations of lanthanides, lead, and bismuth (lanthanide: La, Ce, Nd, Gd, Sm, Tb) were used and the influence of the interstitial lanthanide atom size on the stability of different types of main-group metal shell enneahedra was investigated. Results indicate that the smaller lanthanide ions preferred a 13-atom enneahedra over a 14-atom enneahedra. Continued work on the endohedral lanthanide tin bismuth clusters (lanthanide: Nd, Sm) resulted in comparable compounds of samarium (anion of compound **2**) and neodymium analogs (anion of compound **3**) of the known 13 and 14 atom enneahedra topologies. Despite poor single crystal X-ray diffraction data, it was possible to determine a structural model of the clusters in the compounds **2-3**.
3. The purpose of isoelectronic substitution of $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ anions was to select the otherwise co-crystallizing, ternary enneahedra. The use of the binary $(\text{InBi}_3)^{2-}$ anion in reactions with lanthanide complexes of the type $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$), previously employed in the formation of compounds including intermetalloid tin/lead bismuth clusters, resulted in new compounds containing bridged 13 atom cluster anions – $\{[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ln}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}^{6-}$ (anions of the compounds **4-6**) – and a non-bridged anion $[\text{Ce}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]^{4-}$ (anion of compound **7**).

The analysis of the clusters in the compounds **4-6** disclosed further differences in characteristics and reactivity of $(\text{TrBi}_3)^{2-}$ anions compared to their isoelectronic $(\text{Tt}_2\text{Bi}_2)^{2-}$ analogs. The higher basicity of the indium atoms was in most cases (with the exception of one non-bridged cluster) compensated by the bridging of formal positively charged „ Bi^+ “ atoms. Quantumchemical calculations show that isoelectronic substitution does not result in 14 atom enneahedron for any compound (**4-6**), as expected additional increase of the basicity of the triel atom by substitution of indium for gallium afforded the first protonated ternary intermetalloid clusters – $[\text{Ln}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]^{3-}$ and $[\text{Ln}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]^{3-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$; anions of the compounds **8** and **10**). Again only 13 atom topology was observed. Additionally, the protonation helped to elucidate the formation of the enneahedra. An intense spectroscopic and spectrometric analysis of the byproducts and several quantumchemical calculations clarified the origin of the protons and furthermore explained the redox processes and the whereabouts of the complex ligand Cp^{Me_4} . The cluster anions showed C–H and/or C–C bond activation, evidence of possible catalytic activity which warrants further examination. In a reaction, which should end up in a compound including lanthanum gallium bismuth clusters (compound **10**), a new gallium bismuth anion with unprecedented topology was observed, $(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16})^{4-}$ (anion of compound **11**). This observation indicates, that small binary anions might be used under certain conditions as building blocks for larger binary polyhedra, longer chains, layers, or networks.

4. Altering the solvent afforded the first polycyclic anion, Bi_{11}^{3-} (anion of the compound **12**), the heaviest homologue of the Pn_{11}^{3-} “ufosane” series.

5. The isolation of this anion suggests that even more polycyclic bismuth anions might become accessible. In the course of this study, the replication of P_4 activation with isoelectronic *Zintl* anions was attempted. Initial results using NHCs were promising. The formation of unknown anionic Ga–NHC species detected by ESI-MS and of compound **12** were observed, answering the question of gallium whereabouts. The figure 5.1 gives a résumé.

The outcome of this thesis allows for continuation of the studies and provides inspiration of further work. Some of the compounds are to be further characterized to learn more about cluster stabilities and formation. Extensions might address the following issues:

Several unobserved binary *Zintl* anions are possible new starting materials and should be synthesized (e.g. $(\text{Ge}_2\text{As}_2)^{2-}$, $(\text{TlBi}_3)^{2-}$), since they are not realized to date. Other transition metal or actinide complexes (e.g. $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, uranocene)

should be used for reactions to form new prospective intermetalloid clusters. The high basicity of the triel atom is an important characteristic for further reactions with molecules possessing electrophilic groups. Further reactions, which helped to activate P_4 , need to be applied to binary *Zintl* ions. Binary anions and intermetalloid clusters are potential building blocks for the synthesis of coupled clusters, nanostructured particles or materials. An investigation of catalytic activity is mandatory. To undertake an efficient application in catalysis, the clusters should be, for example, bound to carriers and/or be stabilized against decomposition in solution (light, oxygen and water) via organic functionalization or aggregation.

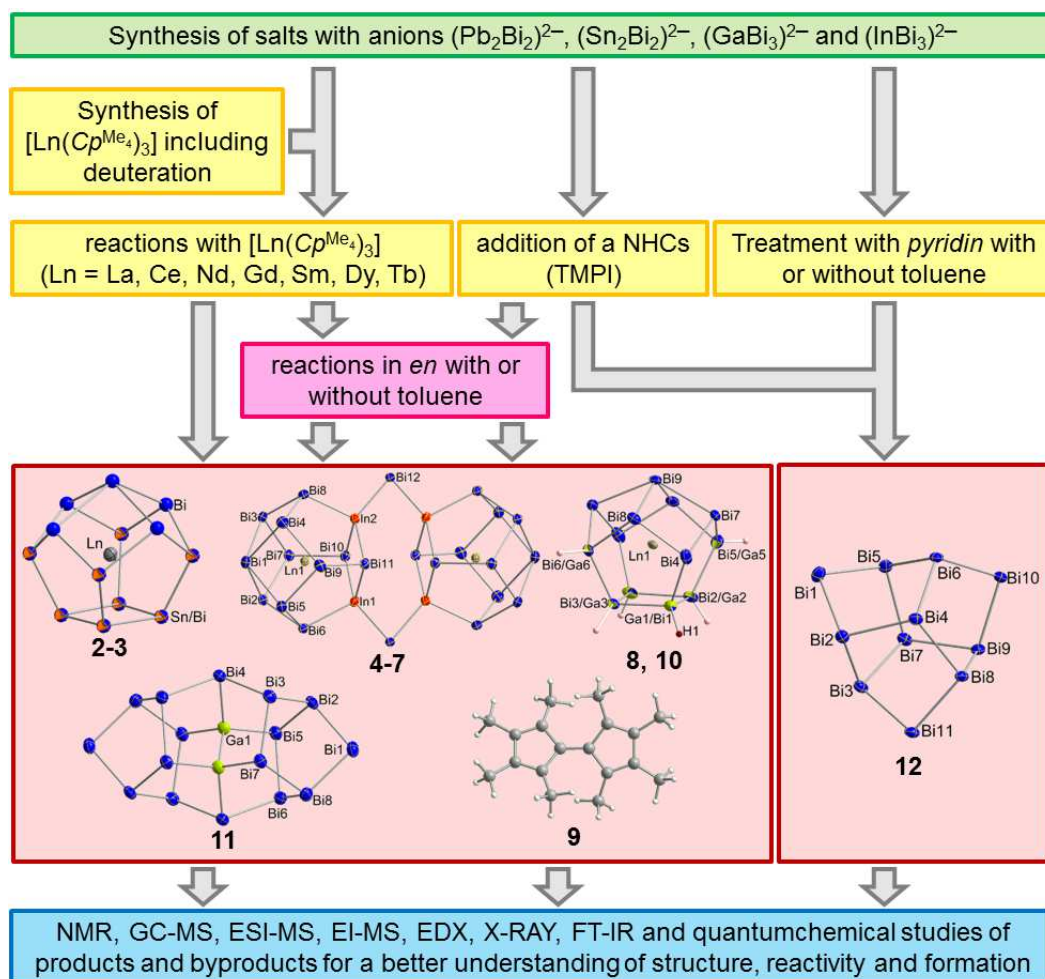


Abbildung 5.1: Summary of the examinations on the reactivity of binary tetrahedral *Zintl* anions.

6 Experimententeil

6.1 Allgemeines

6.1.1 Arbeitstechnik

Alle im Folgenden genannten Reaktionen und Kristallisationsansätze wurden mit Hilfe einer Hochvakuumapparatur (10^{-3} mbar) und in trockener Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Handhabung und Lagerung besonders luftempfindlicher Substanzen erfolgte in einer Glovebox mit Argon-Atmosphäre. Temperatur- und luftempfindliche Substanzen wurden in Schlenkrohre oder -kolben unter Argon-Atmosphäre umgefüllt und im Kühlschrank (4 °C) oder in einer Gefriertruhe (−25 °C) gelagert. Sofern nicht anders erwähnt, wurde in H₂O- und O₂-freien Lösungsmitteln gearbeitet.

6.1.2 Chemikalien

Die Lanthanoid-Komplexe des Typs $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$, $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{iPr}})_3]$ und $[\text{Ln}(\text{Cp})_3]$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Er, Ho, Tm, Yb, siehe auch Tabelle 3.1), Palladium-Komplexe $[\text{Pd}(\text{dppe})_2]$ (dppe: Bis-diphenylphosphinoethan), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ und der Platin-Komplex $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ wurden bei der Firma *Sigma Aldrich* mit einer Reinheit von je $\geq 97\%$ käuflich erworben. Die entsprechenden Ln^{3+} -Chloride waren über *abcr* zugänglich. [2.2.2]Krypt wurde als Kryptofix® 222 von der Firma *Merck* in einer Reinheit von $\geq 99\%$ geliefert. Die Elemente Gallium, Indium, Kalium, Bismut, Zinn und Antimon (Reinheit je $\geq 99\%$), waren Restbestände oder wurden über den Chemikalienhandel (*abcr*, *Alfa Aesar*) neu beschafft. Die Lösungsmittel *en*, Toluol, Pyridin, *dmf* wurden, insofern diese nicht im Chemikalienlager des Fachbereichs 15 der Philipps-Universität Marburg vorrätig waren, bei den Firmen *Roth*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar* oder *Sigma Aldrich* mit einer Reinheit $\geq 99\%$ bestellt. 1,2,3,4-Tetramethyl-1,3-cyclopentadien (85%) ist ein Produkt von *Sigma Aldrich*. Die anderen gängigen Chemikalien, welche hier keiner besonderen Auflistung bedürfen, wurden in verfügbarer Reinheit $\geq 95\%$ aus dem Chemikalienlager

des Fachbereichs 15 der Philipps-Universität Marburg und dem Handel (*Acros Organics*, *Merck*, *abcr*, *Sigma Aldrich*) beschafft.

6.1.3 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden alle von Sauerstoff und Wasser befreit und nach Aufreinigung möglichst zeitnah verbraucht. *thf* und 1,4-Dioxan wurden über CaCl_2 vorgetrocknet, daraufhin 6 h über Kalium zum Rückfluss erhitzt und im Anschluss destilliert. Toluol wurde über CaCl_2 vorgetrocknet, über Na/K für 6 h zum Rückfluss erhitzt und im Anschluss destilliert. *en*, Pyridin und *dmf* wurden für 13 h über CaH_2 gerührt, für 6 h zum Rückfluss erhitzt, anschließend destilliert und über Molsieb (3 Å) gelagert. Alle Lösungsmittel wurden in einem Kolben unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

6.1.4 Charakterisierungsmethoden

NMR-Spektroskopie

Die ^1H -, ^{13}C -, HMQC-, HMBC-, ^{71}Ga - und ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur oder erniedrigter Temperatur im jeweils angegebenen Lösungsmittel aufgenommen. Dabei kamen die Geräte *AVANCE 300 A*, *AVANCE 300 B* (^1H -Resonanz: 300 MHz, ^{13}C -Resonanz: 75 MHz), *DRX 400* (^1H -Resonanz: 400 MHz, ^{13}C -Resonanz: 100 MHz, ^{71}Ga -Resonanz: 122 MHz, ^{119}Sn -Resonanz: 149 MHz) und *AVANCE 500* (^{139}La -Resonanz = 57 MHz) der Firma *Bruker* zum Einsatz. Die Messungen erfolgten in Automation oder in Durchführungen von *G. Thiele* und *C. Mischke*. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm auf der δ -Skala angegeben. Die Angabe der chemischen Verschiebung für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgt relativ zu Tetramethylsilan (SiMe_4), für ^{71}Ga relativ zu GaCl_3 in D_2O , für ^{139}La relativ zu LaCl_3 in D_2O und für ^{119}Sn relativ zu Tetramethylstannan (SnMe_4). Dabei werden die Restprotonen-Signale und die Signale des Kohlenstoffisotops ^{13}C der entsprechenden deuterierten Lösungsmittel (^1H -NMR: Pyridin $\delta = 7,20$ ppm, *dmf* $\delta = 8,02$ ppm, MeOH $\delta = 3,33$ ppm; ^{13}C -NMR: Pyridin $\delta = 123,0$ ppm, MeOH $\delta = 49,0$ ppm) als Referenz verwendet. Die Multiplizitäten werden mit *s* (Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplett), *q* (Quartett) und *m* (Multiplett) bezeichnet. Die Kopplungskonstanten *J* werden in Hertz (Hz) angegeben.

Massenspektrometrie

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgt mittels eines *Finnigan LTQ-FT* der Firma *Thermo Fischer Scientific*, eines *Agilent 5973N*-Systems und am *MAT95* der Firma *Finnigan*. Die Messungen und Auswertungen der Spektren wurden gemeinsam mit *J. Bamberger* durchgeführt. Als Methoden dienten GC-MS, EI-MS und ESI-MS im negativen Modus unter Verwendung der Hochauflösung. Die Angabe der Messdaten erfolgt als Masse/Ladung (m/z).

EDX-Spektroskopie

Die EDX-Untersuchungen erfolgten mittels des Scanning-Elektronenmikroskop *CamScan-4DV* der Firma *CamScan*. Dieses ist mit einem energiedispersiven Röntgenmikroanalyse-System mit *Pioneer-Detektor* und *Ultradünnsfenster* der Firmen *Voyager* und *Thermo Noran* zur qualitativen und quantitativen Mikrobereichsanalyse der elementaren chemischen Zusammensetzung und der Elementverteilung ausgestattet. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV und eine Akkumulationszeit von 100 s bei einem Take-Off-Winkel von 30° verwendet. Zur Aufnahme der Daten wurden mehrere Positionen auf der Kristalloberfläche von unterschiedlichen Kristallen verwendet.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden in der zentralen Serviceabteilung für CHN- und Elementanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Dafür wurde ein Gerät des Typs *Elementar Vario L* und *CHN-Rapid-Analyzer* der Firma *Haereus* eingesetzt. Die Analyse erfolgte durch Verbrennung bei der höchsten Verbrennungsstufe. Der Anteil an Metallen wurde mit Hilfe von Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Gaschromatografie

Der gaschromatografische H₂-Nachweis wurde am Max-Planck-Institut für Terrestrische Mikrobiologie in der Gruppe von *R. Conrad* mit dem Gaschromatografen *GC-8A* von *Shimadzu* (Injektionstemperatur 180 °C, Säulentemperatur 80 °C, 150 kPa Durchflussdruck) durchgeführt. Der Gaschromatograf wurde mit Standardgasen (Messer Griesheim, 2,0 ppm H₂) kalibriert.

Schwingungsspektroskopie

Die Messung der FT-IR-Spektren wurden mit einem Interferometer *IFS 88* der Firma *Bruker* durchgeführt, wobei die Proben als KBr-Pressling untersucht wurden. Die Raman-Spektren wurden mit einem *Jobin Yvon Labram HR800* mit He/Ne-Laseranregung $\lambda = 632,817$ nm aufgenommen. Der Messbereich betrug $4000\text{--}30\text{ cm}^{-1}$.

Superconducting-Quantum-Interference-Device-Analyse

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte in Kooperation mit *R. Clérac* an einem *Quantum Design SQUID Magnetometer MPMS-XL*. Dieses arbeitet zwischen 1,8 K und 400 K für angelegte Gleichstromfelder von -7 T bis 7 T.

Quantenchemische Methoden

DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmsystem *Turbomole*®^[262] unter Verwendung des *Becke-Perdew-86*-(BP86)-Funktionals,^[263, 264] mit def2-TZVP-Basis-sätzen^[265] und entsprechenden Auxiliärbasen^[266] zur Entwicklung der Coulomb-Matrix durchgeführt. Für In-, Sn, Sb-, Ln- und Bi-Atome kamen effektive Kern-potentiale (ECP-28, ECP-46 bzw. ECP-60)^[267, 268] zum Einsatz. Gegenionen wurden mittels COSMO unter Verwendung der Default-Parameter simuliert.^[269] Die Berechnung der chemischen Verschiebungen erfolgten mit dem implementierten Programm MPSHIFT.^[327, 328] LMOs wurden mit der Methode von *S. F. Boys* berechnet.^[270, 271] Die Bilder zur Darstellung von MOs und LMOs wurden mit gOpenMol generiert.^[272] Die Populationsanalyse erfolgte mit der Methode nach *R. S. Mulliken* oder als natürliche Populationsanalyse (NPA).^[39–41] Berechnete Frequenzen ergeben sich aus der zweiten Ableitung der Energie, die Intensitäten der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit wurden bei 10^4 cm^{-1} bestimmt.

Einkristallstrukturanalyse

Die Einkristallstrukturanalyse erfolgten mit Diffraktometern von *Bruker* (Gerätetyp: *D8 Quest*) oder *STOE* (Gerätetypen: *IPDS-2* und *IPDS-2T*) bei 100 K unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073$ nm). Die Strukturlösung erfolgten mit direkten Methoden, die Verfeinerung über die Methode kleinster Fehlerquadrate gegen F^2 unter Verwendung der Programme

SHELXS-97 und *SHELXL-2013*.^[256] Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm *DIAMOND* Version 3.0 erstellt.^[329] Weitere Informationen befinden sich in Kapitel 7.1.

6.2 Synthesen von Lanthanoid- und Übergangsmetallkomplexen

6.2.1 Synthese von Übergangsmetall-Komplexen

Die folgenden Übergangsmetall-Komplexe werden zum Teil nach leichter Modifikation nach Literaturvorschriften dargestellt:

- ZnPh_2 ^[330]: Nach Abschluss der Reaktion wird das Magnesiumhalogenid mittels 1,4-Dioxan ausgefällt und durch Filtration abgetrennt. Die erhaltene klare Lösung wird am Vakuum zur Trockne eingedampft. Der erhaltene farblose Rückstand wird bei rund 100 °C am Hochvakuum sublimiert. Die Ausbeute des erhaltenen farblosen kristallinen Feststoffes beträgt 50% in Bezug auf das eingesetzte Zinkhalogenid.
- $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ^[331].
- $[\text{Cu}_5(\text{Mes})_5]$ ^[332]: Zur Darstellung von $[\text{Cu}(\text{Mes})_2][\text{Cu}(\text{dppe})_2]$ wird zu einer entsprechenden Lösung von $[\text{Cu}_5(\text{Mes})_5]$ in *thf* dppe in äquimolaren Mengen hinzugegeben.
- $[\text{Ba}(\text{cp})_2]$ ^[333].
- $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ ^[334].

6.2.2 Synthese von Lanthanoid-Komplexen

Die Synthese der (deutierten) Lanthanoid-Komplexe $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ sollte ohne große Pause direkt am Stück durchgeführt werden. Sie erfolgte in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften.^[249, 250] 0,5 mL (6,0 mmol) frisch destilliertes 1,2,3,4-Tetramethyl-1,3-cyclopentadien werden mit 0,24 mg (6,0 mmol) Kaliumhydrid in 50 mL *thf* für 12 h zum Sieden erhitzt. Nach Abschluss der Gasentwicklung wird die Suspension über eine Fritte abfiltriert. Insofern der Cyclopentadienylring direkt am C₄-Ring deuteriert werden soll, wird die Lösung nicht eingeeengt, sondern mit einem Äquivalent deuteriertem Wasser versetzt. *thf* wird durch Evaporation entfernt. Der Rückstand wird mittels fraktionierter Destillation aufgereinigt. Je nach gewünschtem Deuterierungsgrad wird die Kaskade Deprotonierung mit Kaliumhydrid – Deuterierung mit D₂O – fraktionierte Destillation entsprechend

oft wiederholt, um am Ende ein deuteriertes Kaliumsalz des 1,2,3,4-Tetramethyl-Cyclopentadiens zu erhalten. Der Rückstand ($\text{K}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})$) wird am Hochvakuum getrocknet (Ausbeute 75%). Die sich anschließende Beschreibung erfolgt für das Beispiel $[\text{Sm}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$. Hierfür werden 0,5 g (2,0 mmol) SmCl_3 für 3 h in 30 mL *thf* unter Rückfluss erhitzt (Kolben 1). Nach Abkühlen der Reaktion werden in einem zweiten Kolben 0,96 g (6,0 mmol) $\text{K}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})$ in 20 mL *thf* suspendiert und zur Suspension des ersten Kolben hinzugefügt. Die Suspension wird für 12 h unter Rückfluss erhitzt. Der gebildete Niederschlag wird durch Filtration mit dreifacher Waschung von jeweils 20 mL *thf* über Celite von der dunkelroten, klaren Lösung abgetrennt. Das Lösungsmittel wird komplett entfernt. Der rote Rückstand wird in 40 mL Toluol suspendiert und nochmals über eine Fritte filtriert. Die dunkelrote, klare Lösung wird auf die Hälfte eingeeengt. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man dunkelrote Kristalle der Zielverbindung $[\text{Sm}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ in einer Ausbeute von rund 35% (0,36 g, 0,7 mmol), wie mittels Zellbestimmung via Einkristallstrukturanalyse gezeigt werden kann. Die analoge Reaktion mit DyCl_3 liefert gelbes Pulver in Ausbeuten von rund 25%.

6.3 Festphasen-Synthesen zur Darstellung ternärer *Zintl*-Phasen sowie deren Aufschluss und Extraktion

6.3.1 Synthese von *Zintl*-Phasen der Zusammensetzung Kalium-Gruppe 13-Bismut

Synthese von $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$ [179, 335]

0,596 g (8,5 mmol) elementares Gallium-Pulver und 3,570 g (17,1 mmol) elementares Bismut-Pulver werden in ein Becherglas eingewogen. Anschließend wird 0,835 g (21,4 mmol) elementares Kalium in kleine Würfel geschnitten und zum Pulvergemisch hinzugegeben. Das Gemenge wird in eine Niobampulle überführt (nach Überführung erfolgt das Verschließen der Niobampulle). Diese wird in ein Quarzrohr gegeben, welches auf einen Druck von 10^{-3} mbar evakuiert und abgeschmolzen wird. Die Reaktionsmischung wird im Röhrenofen mit einer Rate von 70 °C/h auf 600 °C erhitzt. Diese Temperatur wird für eine Woche gehalten. Anschließend wird mit 10 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ampullen werden aufgebrochen. Der entstandene homogene, metallisch glänzende Schmelzkuchen wird gemörsert.

Synthese von $\text{K}_5\text{In}_2\text{Bi}_4$ [179, 335]

0,911 g (7,9 mmol) elementares Indium-Pulver und 3,314 g (15,9 mmol) elementares Bismut-Pulver werden in ein Becherglas eingewogen. Anschließend wird 0,775 g (19,8 mmol) elementares Kalium in kleine Würfel geschnitten und zum Pulvergemisch hinzugegeben. Das Gemenge wird in eine Niobampulle überführt (nach Überführung erfolgt das Verschließen der Niobampulle). Diese wird in ein Quarzrohr gegeben, welches auf einen Druck von 10^{-3} mbar evakuiert und abgeschmolzen wird. Die Reaktionsmischung wird im Röhrenofen mit einer Rate von 70 °C/h auf 600 °C erhitzt. Diese Temperatur wird für eine Woche gehalten. Anschließend wird mit 10 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ampullen werden aufgebrochen. Der entstandene homogene, metallisch glänzende Schmelzkuchen wird gemörsert.

6.3.2 Synthese von *Zintl*-Phasen der Zusammensetzung Kalium-Gruppe 14-Gruppe 15

Synthese von KSnBi ^[176]

7,590 g (0,064 mol) elementares Zinn-Pulver wird in ein Becherglas eingewogen. Anschließend wird 2,500 g (0,064 mol) elementares Kalium in kleine Würfel geschnitten und zum Zinn-Pulver hinzugegeben. Dieses Gemenge wird in eine Quarzglasampulle überführt und mit dem Bunsenbrenner bis zur Rotglut erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird 13,363 g (0,064 mol) elementares Bismut-Pulver in die Ampulle überführt. Erneut wird das Gemenge mit dem Bunsenbrenner zur Rotglut erhitzt. Die Ampulle wird aufgebrochen. Der entstandene graue, metallisch glänzende Schmelzkuchen wird gemörsert.

Synthese von K_8SnSb_4 ^[177]

0,646 g (5,4 mmol) elementares Zinn-Pulver und 2,651 g (21,7 mmol) elementares Antimon-Pulver werden in ein Becherglas eingewogen. Anschließend wird 1,702 g (43,5 mmol) elementares Kalium in kleine Würfel geschnitten und zum Pulvergemisch hinzugegeben. Das Gemenge wird in eine Niobampulle überführt (nach Überführung erfolgt das Verschließen der Niobampulle). Diese wird in ein Quarzrohr gegeben, welches auf einen Druck von 10^{-3} mbar evakuiert und abgeschmolzen wird. Die Reaktionsmischung wird im Röhrenofen mit einer Rate von 70 °C/h auf 750 °C erhitzt. Diese Temperatur wird für eine Stunde gehalten. Anschließend wird mit 70 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ampullen werden aufgebrochen. Der entstandene homogene, metallisch glänzende Schmelzkuchen wird gemörsert.

6.3.3 Aufschluss und Extraktion der ternären *Zintl*-Phasen

Die *Zintl*-Phasen $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$, $\text{K}_5\text{In}_2\text{Bi}_4$ und KSnBi werden mit der gleichen Prozedur aufgeschlossen und gelöst. Hierzu werden je 0,8 mmol (1 eq) jeder *Zintl*-Phase mit den entsprechenden Kalium-Äquivalenten an [2.2.2]Krypt (zum Beispiel 5 eq für $\text{K}_5\text{Ga}_2\text{Bi}_4$) für 24 h in 100 mL *en* in einem Spitzschlenkrohr gerührt. Im Anschluss lässt man die Reaktion für weitere 24 h ruhen. Daraufhin dekantiert man die tief gefärbte klare Lösung mittels Teflonschlauch in einen Rundkolben ab. Anschließend wird das Lösungsmittel langsam bei Raumtemperatur und einem Druck

von $6,0 \cdot 10^{-2}$ mbar entfernt. Der erhaltene kristalline Feststoff wird im Anschluss noch bis zur vollständigen Trockne am Hochvakuum eingedampft. Es werden kleine dunkelgrüne Kristalle der Verbindungen $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2(\text{GaBi}_3) \cdot en^{[179, 335]}$ (**I**) beziehungsweise $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2(\text{InBi}_3) \cdot en^{[179, 335]}$ (**II**) und große dunkelbraune Kristalle der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_2(\text{Sn}_2\text{Bi}_2) \cdot en^{[176]}$ (**III**) in guter Ausbeute (75%) erhalten. Die ternäre Phase K_8SnSb_4 (**IV**) wird nicht extrahiert, sondern direkt umgesetzt. Im Falle der Verbindungen **I** und **II** werden alle Arbeiten im Dunkeln durchgeführt.

6.4 Darstellung von Verbindungen mit intermetalloiden Cluster- und *Zintl*-Anionen

6.4.1 Darstellung von Verbindungen mit intermetalloiden Clusteranionen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Es werden jeweils 0,13 mmol (1,0 eq) der entsprechenden *Zintl*-Phase (**I**, **II**, **III** oder **IV** in Kombination mit 8,0 eq [2.2.2]Krypt) in Schlenkrohr 1 eingewogen. Im Falle von **I** und **II** werden die Arbeiten im Dunkeln durchgeführt. In Schlenkrohr 2 wird eine entsprechende Menge (entweder 1,3 eq oder 0,6 eq) des entsprechenden Lanthanoid- oder Übergangsmetall-Komplexes eingewogen. Das Gemenge in Schlenkrohr 1 wird im entsprechenden Volumen *en* suspendiert/gelöst, der Komplex im Schlenkrohr 2 gegebenenfalls entsprechend in Toluol. Über ein Knie werden beide Suspensionen vermengt und sofort stark gerührt. Es bildet sich nach einiger Zeit in allen Fällen eine rotbraune Reaktionsmischung, welche für die angegebene Reaktionszeit bei Raumtemperatur stark gerührt wird. Über eine Glasfritte wird der Rückstand abfiltriert. Die zurückbleibende rotbraune Lösung wird mit einem entsprechenden Volumen Toluol überschichtet. Die Aufbewahrung der überschichteten Lösung bei 4 °C verbessert häufig die Ausbeute. Alle in der folgenden Tabelle dargestellten Reaktionen wurden wenigstens zweimal unter identischen Bedingungen durchgeführt. Mit den Lanthanoid-Komplexen $[\text{Ln}(\text{Cp}^{\text{Me}_4})_3]$ (Ln = Pr, Gd, Tb) wurden vergleichbare Reaktionen durchgeführt. Diese führten nicht zur Darstellung neuer Verbindungen. Mit folgenden Übergangsmetall-Komplexen wurden vergleichbare Reaktionen durchgeführt:

$[\text{Pd}(\text{dppe})_2]$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Cu}_5(\text{Mes})_5]$, $[\text{Cu}(\text{Mes})_2][\text{Cu}(\text{dppe})_2]$, ZnPh_2 , $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, $[\text{Ba}(\text{cp})_2]$ und $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$. Diese führten nicht zur Darstellung neuer Verbindungen.

Tabelle 6.1: Übersicht über die Reaktionen der *Zintl*-Phasen mit Lanthanoid- oder Übergangsmetall-Komplexen

Phase	Ln-/Üm-Komplex	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Überschichtung	Verbindung und Ausbeute
I	[La(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 0,6 eq	4 mL <i>en</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	10 und 11
I	[La(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 0,6 eq	4 mL <i>en</i> 2 mL <i>tol</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	-
I	[La(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 1,3 eq	4 mL <i>en</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	10 und 11
I	[La(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 1,3 eq	4 mL <i>en</i> 2 mL <i>tol</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	-
I	[Sm(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 0,6 eq	4 mL <i>en</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	8 10%
I	[Sm(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 0,6 eq	4 mL <i>en</i> 2 mL <i>tol</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	-
I	[Sm(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 1,3 eq	4 mL <i>en</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	8 7%
I	[Sm(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 1,3 eq	4 mL <i>en</i> 2 mL <i>tol</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	-
II	[La(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 0,6 eq	4 mL <i>en</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	4 9%
II	[La(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 0,6 eq	4 mL <i>en</i> 2 mL <i>tol</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	4 7%
II	[La(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 1,3 eq	4 mL <i>en</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	4 10%
II	[La(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 1,3 eq	4 mL <i>en</i> 2 mL <i>tol</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	4 11%
II	[Ce(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 0,6 eq	4 mL <i>en</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	5 und 7
II	[Ce(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 0,6 eq	4 mL <i>en</i> 2 mL <i>tol</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	5 und 7
II	[Ce(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 1,3 eq	4 mL <i>en</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	5 und 7
II	[Ce(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 1,3 eq	4 mL <i>en</i> 2 mL <i>tol</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	5 und 7
II	[Nd(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 0,6 eq	4 mL <i>en</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	6 5%
II	[Nd(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 0,6 eq	4 mL <i>en</i> 2 mL <i>tol</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	6 9%
II	[Nd(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 1,3 eq	4 mL <i>en</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	6 8%
II	[Nd(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 1,3 eq	4 mL <i>en</i> 2 mL <i>tol</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	6 10%
II	[Dy(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 0,6 eq	4 mL <i>en</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	-
II	[Dy(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 0,6 eq	4 mL <i>en</i> 2 mL <i>tol</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	-
III	[Sm(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 0,6 eq	4 mL <i>en</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	2 5%
III	[Nd(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 0,6 eq	4 mL <i>en</i>	3 h	4 mL <i>tol</i>	3 5%
IV	[La(<i>Cp</i> ^{Me4}) ₃] 1,3 eq	4 mL <i>en</i> 2 mL <i>tol</i>	4,5 h	4 mL <i>tol</i>	1 10%

6.4.2 Darstellung von **12**

Eine Lösung von 0,153 g (0,1 mmol) **I** in 4 mL Pyridin wird für 3 h stark gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung über eine Fritte abfiltriert und mit 4 mL Toluol überschichtet. Nach drei Tagen bilden sich schwarze Nadeln der Verbindung **12** in einer Ausbeute von 15% (5,7 mg, 1,5·10⁻⁶ mol). Für die Reaktion

6.4 Darstellung von Verbindungen mit intermetalloiden Cluster- und Zintl-Anionen

unter Anwesenheit von TMPI werden zuvor 0,034 mg (0,1 mmol) 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliniumchlorid und 0,003 g (0,1 mmol) Natriumhydrid in 4 mL Pyridin bis zum Abschluss der Wasserstoffentwicklung gerührt (rund 1 h). Die entstandene Lösung wird mittels Fritte auf die entsprechende Menge **I** filtriert. Es wird weiterverfahren wie oben beschrieben. Die Ausbeuten für diese Reaktion liegen bei 14%. Oben genannte Reaktionen werden im Dunkeln durchgeführt.

7 Anhang

7.1 Kristallstrukturen

7.1.1 Vorgehensweise bei der Datensammlung und Verfeinerung

Mittels der Flächendetektorsysteme des Typs *IPDS-2* oder *IPDS-2T* der Firma *STOE* und dem D8 Quest der Firma *Bruker* erfolgten Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen zur Strukturbestimmung. Die Messungen an den Kristallen wurden teils selbstständig, teils im Service von *K. Harms*, *M. Marsch* und *R. Riedel* durchgeführt. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen erfolgte zu meist selbstständig, im Falle von Verbindung **8** unter ausgiebiger Hilfe von *K. Harms*. Die Strahlungsquelle war eine Röntgenröhre mit Mo-Strahlung (Mo- K_α ; $\lambda_{Mo-K_\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$) und nachgeschaltetem Graphitmonochromator.

Vorgehensweise bei der Kristallstrukturanalyse nach der Messung:

1. Gitterkonstantenermittlung über Orientierungsparameter mit mehr als 8300 Reflexen aus mehreren Aufnahmen verschiedener Drehwinkel θ .
2. Reflexintensitätsbestimmung mittels Definition der dem Reflexprofil entsprechenden Integrationsbox.
3. Datenreduktion über die Skalierung der aus den Rohdaten berechneten F-Werte anhand der Referenzreflexe und Umrechnung der Reflexintensitäten durch Anwendung einer Lorentzfaktor- und Polarisationskorrektur.
4. Programmsysteme *SHELXS-97* und *SHELXL-97* zur Strukturbestimmung:^[256]
 - Lösung der Kristallstruktur mit direkten Methoden und anschließender Differenz-Fouriersynthesen

- Optimierung der Atomparameter gegen F_o^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei gleichzeitiger Verfeinerung aller Parameter (full matrix least squares on F_o^2) unter Verwendung folgender Gewichtsfunktionen

$$\frac{1}{\omega} = \sigma^2 F_o^2 + (\alpha P)^2 + bP$$

mit

$$P = \frac{1}{3} \text{Max}(F_o^2, 0) + \frac{2}{3} F_c^2$$

Die Parameterwerte α und b wurden unter der Anwendung des Programms *SHELXTL 5.1* automatisch ermittelt und angepasst. Für die ermittelten Gütewerte gilt:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum \{|F_o|\}}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [\omega \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [\omega \cdot (F_o^2)^2]}}$$

Nutzung der von *Debye* und *Waller* formulierten Theorie^[336, 337] zur Korrektur des auf ruhende Atome bezogenen Atomformfaktors f_o durch einen temperaturabhängigen Faktors:

$$f = f_o \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

Hierbei ist U der isotrope Auslenkungsparameter. Der Zusammenhang des Koeffizient U des Temperaturfaktors und der mittleren Auslenkung u des Atoms senkrecht zu der reflektierenden Netzebene gilt:

$$U = u^2$$

Der *Debye-Waller-Faktor* B ergibt sich aus der Multiplikation des isotropen Auslenkungsparameter U mit $8\pi^2$:

$$B = 8\pi^2 U$$

Es werden anisotrope Schwingungen der Atome im Kristall zugelassen. Die Dargestellung der anisotropen Schwingung eines Atoms erfolgt als Schwingungsellipsoid, welcher durch sechs Tensor-Komponenten (U_{ij}) in seinen räumlichen Lage beschrieben wird. Hierbei gelten für B und die Kompo-

nenten U_{ij} des Schwingungstensors

$$T = -\ln \frac{f}{f_o}$$

folgende Zusammenhänge:

$$T_{iso} = B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$T_{aniso} = 2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i^* a_j^* \right)$$

Die Ermittlung des Koeffizienten U_{eq} erfolgt aus den Koeffizienten U_{ij} :

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \right)$$

Die Variablen in den obigen Gleichungen haben folgende Bedeutungen

m_i, m_j	Miller-Indizes	$m_1 = h, m_2 = k, m_3 = l$
a_i, a_j	Gitterkonstanten	$a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c$
a_i^*, a_j^*	reziproke Gitterkonstanten	$a_1^* = a^*, a_2^* = b^*, a_3^* = c^*$

In den folgenden Tabellen sind die Werte für U_{ij} , U_{iso} , U_{eq} in $[\text{\AA}^2]$ aufgeführt. Die im Kapitel Ergebnisse und Diskussion gezeigten Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm *DIAMOND Version 3.0*^[329] erstellt.

[K([2.2.2]Krypt)]₃[La@Sb₈Sn₆] · 2 *tol* (1)

Verbindung **1** kristallisiert in Form langer brauner Nadeln.

Summenformel	C ₆₈ H ₁₂₄ K ₃ LaN ₆ O ₁₈ Sb _{7,98} Sn _{6,02}
Molare Masse /g/mol	3256,02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å	15,0962(4), 22,9925(10), 30,2258(8)
α , β , γ /°	90, 95,853(2), 90
Zellvolumen <i>V</i> /Å ³	10436,7(6)
Formeleinheit pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	2,072
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹	4,014
Messtemperatur /K	100
Messbereich θ /°	1,45-26,94
Gemessene Reflexe	84777
<i>R</i> _{int}	0,1772
Unabhängige Reflexe	22037
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	12471
Anzahl der verfeinerten Parameter	993
Maximale Restelektronendichte /e·Å ³	1,28/−3,11
<i>R</i> ₁ für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); ω <i>R</i> ₂ für alle Reflexe	0,0546; 0,1635
GooF	0,877

Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt, da diese keine Verbesserung brachte. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen, alle übrigen Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Qualität des Datensatzes ist nur mäßig, sodass die Messung wiederholt werden sollte.

Tabelle 7.1: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$	Besetzungsfaktor
La1	0,31030(4)	-0,25595(3)	0,63287(2)	0,03057(15)	1
Sn1	0,08715(5)	-0,26369(4)	0,62755(3)	0,03578(19)	0,43
Sn2	0,17697(5)	-0,36781(3)	0,60055(3)	0,03485(18)	0,43
Sn3	0,32220(5)	-0,39825(3)	0,66578(3)	0,03471(18)	0,43
Sn4	0,32490(6)	-0,31872(3)	0,73852(3)	0,03711(19)	0,43
Sn5	0,17785(5)	-0,23969(3)	0,71476(3)	0,03500(18)	0,43
Sn6	0,30834(6)	-0,14916(3)	0,70885(3)	0,03797(19)	0,43
Sn7	0,45561(6)	-0,22971(4)	0,72300(3)	0,0408(2)	0,43
Sn8	0,45303(6)	-0,35960(4)	0,60901(3)	0,0385(2)	0,43
Sn9	0,30751(6)	-0,34018(4)	0,53948(3)	0,0394(2)	0,43
Sn10	0,15798(6)	-0,17562(4)	0,57313(3)	0,0388(2)	0,43
Sn11	0,53348(6)	-0,24963(4)	0,64059(3)	0,0449(2)	0,43
Sn12	0,29714(6)	-0,21823(4)	0,52039(3)	0,0444(2)	0,43
Sn13	0,43957(6)	-0,16688(4)	0,58055(3)	0,0432(2)	0,43
Sn14	0,29900(6)	-0,10538(4)	0,61940(3)	0,0408(2)	0,43
Sb1	0,08715(5)	-0,26369(4)	0,62755(3)	0,03578(19)	0,57
Sb2	0,17697(5)	-0,36781(3)	0,60055(3)	0,03485(18)	0,57
Sb3	0,32220(5)	-0,39825(3)	0,66578(3)	0,03471(18)	0,57
Sb4	0,32490(6)	-0,31872(3)	0,73852(3)	0,03711(19)	0,57
Sb5	0,17785(5)	-0,23969(3)	0,71476(3)	0,03500(18)	0,57
Sb6	0,30834(6)	-0,14916(3)	0,70885(3)	0,03797(19)	0,57
Sb7	0,45561(6)	-0,22971(4)	0,72300(3)	0,0408(2)	0,57
Sb8	0,45303(6)	-0,35960(4)	0,60901(3)	0,0385(2)	0,57
Sb9	0,30751(6)	-0,34018(4)	0,53948(3)	0,0394(2)	0,57
Sb10	0,15798(6)	-0,17562(4)	0,57313(3)	0,0388(2)	0,57
Sb11	0,53348(6)	-0,24963(4)	0,64059(3)	0,0449(2)	0,57
Sb12	0,29714(6)	-0,21823(4)	0,52039(3)	0,0444(2)	0,57
Sb13	0,43957(6)	-0,16688(4)	0,58055(3)	0,0432(2)	0,57
Sb14	0,29900(6)	-0,10538(4)	0,61940(3)	0,0408(2)	0,57
K1	0,26454(17)	-0,16137(11)	0,95045(8)	0,0356(6)	1
K3	0,62697(18)	-0,49568(11)	0,85844(9)	0,0400(6)	1
K2	0,60843(18)	0,00754(11)	0,81294(9)	0,0375(6)	1
O6	0,4397(5)	-0,1386(4)	0,9909(3)	0,041(2)	1
O11	0,5853(5)	-0,0280(4)	0,7203(3)	0,042(2)	1
O7	0,4467(6)	-0,0392(4)	0,8363(3)	0,043(2)	1
O2	0,3168(6)	-0,2130(3)	0,8739(3)	0,040(2)	1
O17	0,5944(6)	-0,4486(4)	0,7711(3)	0,047(2)	1
O10	0,7278(5)	0,0986(4)	0,8457(3)	0,042(2)	1
O9	0,5636(6)	0,1238(4)	0,8010(3)	0,047(2)	1
O5	0,3025(6)	-0,0555(3)	0,9971(3)	0,0398(19)	1
O12	0,7334(6)	-0,0650(4)	0,7794(3)	0,047(2)	1
O1	0,2042(5)	-0,1151(4)	0,8652(3)	0,0392(19)	1
O3	0,0993(6)	-0,1781(4)	0,9829(3)	0,045(2)	1
O8	0,6067(6)	-0,0524(4)	0,8953(3)	0,042(2)	1
O4	0,2406(6)	-0,2600(4)	1,0037(3)	0,050(2)	1
O16	0,7497(6)	-0,5888(4)	0,8790(3)	0,050(2)	1
O13	0,4663(6)	-0,4633(4)	0,8915(3)	0,054(2)	1
O14	0,6258(7)	-0,4602(4)	0,9492(3)	0,061(3)	1
N1	0,1277(7)	-0,0653(4)	0,9424(3)	0,039(2)	1
O18	0,7380(6)	-0,4090(4)	0,8289(3)	0,055(2)	1
N3	0,4388(7)	0,0374(5)	0,7574(4)	0,045(3)	1
N4	0,7833(7)	-0,0215(4)	0,8698(3)	0,038(2)	1
O15	0,5821(7)	-0,6133(4)	0,8411(3)	0,057(2)	1
N2	0,4039(7)	-0,2567(4)	0,9568(3)	0,040(2)	1
N6	0,7981(8)	-0,4702(5)	0,9130(4)	0,060(3)	1
N5	0,4576(7)	-0,5246(6)	0,8040(4)	0,052(3)	1
C11	0,2839(9)	-0,3100(6)	0,9891(5)	0,052(4)	1
H11A	0,2608	-0,3192	0,9587	0,063	1
H11B	0,2727	-0,3430	1,0077	0,063	1
C4	0,3022(9)	-0,1807(5)	0,8332(4)	0,039(3)	1
H4A	0,3079	-0,2061	0,8080	0,047	1
H4B	0,3460	-0,1499	0,8328	0,047	1
C28	0,6863(9)	0,1526(5)	0,8517(5)	0,046(3)	1
H28A	0,7311	0,1826	0,8579	0,055	1
H28B	0,6508	0,1504	0,8766	0,055	1
C18	0,4931(8)	-0,2322(6)	0,9684(5)	0,045(3)	1
H18A	0,5136	-0,2145	0,9422	0,054	1
H18B	0,5339	-0,2634	0,9779	0,054	1
C36	0,8292(9)	-0,0675(6)	0,8466(4)	0,045(3)	1
H36A	0,8027	-0,1048	0,8525	0,054	1
H36B	0,8911	-0,0688	0,8587	0,054	1
C33	0,6285(9)	-0,0820(6)	0,7173(4)	0,045(3)	1

H33A	0,6214	-0,0958	0,6869	0,054	1
H33B	0,6026	-0,1105	0,7359	0,054	1
C3	0,2103(9)	-0,1553(6)	0,8302(4)	0,042(3)	1
H3A	0,1971	-0,1359	0,8018	0,050	1
H3B	0,1670	-0,1862	0,8321	0,050	1
C27	0,6282(9)	0,1673(5)	0,8100(5)	0,047(3)	1
H27A	0,5993	0,2044	0,8135	0,056	1
H27B	0,6642	0,1705	0,7853	0,056	1
C25	0,4213(9)	0,0999(6)	0,7631(4)	0,046(3)	1
H25A	0,3963	0,1054	0,7911	0,055	1
H25B	0,3770	0,1123	0,7395	0,055	1
C35	0,8250(9)	-0,0592(6)	0,7975(5)	0,051(3)	1
H35A	0,8472	-0,0209	0,7908	0,061	1
H35B	0,8613	-0,0881	0,7846	0,061	1
C7	0,0408(9)	-0,0877(6)	0,9524(4)	0,046(3)	1
H7A	0,0135	-0,1089	0,9268	0,056	1
H7B	0,0023	-0,0552	0,9578	0,056	1
C1	0,1186(9)	-0,0409(6)	0,8964(4)	0,040(3)	1
H1A	0,1671	-0,0140	0,8936	0,047	1
H1B	0,0633	-0,0193	0,8917	0,047	1
C5	0,3958(9)	-0,2463(6)	0,8747(4)	0,044(3)	1
H5A	0,4472	-0,2208	0,8768	0,053	1
H5B	0,3954	-0,2686	0,8474	0,053	1
C8	0,0487(8)	-0,1277(6)	0,9928(5)	0,049(3)	1
H8A	0,0781	-0,1074	1,0183	0,059	1
H8B	-0,0101	-0,1392	0,9997	0,059	1
C14	0,2564(8)	-0,0065(5)	0,9766(4)	0,038(3)	1
H14A	0,2728	-0,0011	0,9467	0,045	1
H14B	0,2716	0,0285	0,9936	0,045	1
C19	0,3639(9)	0,0020(6)	0,7723(5)	0,049(3)	1
H19A	0,3639	-0,0361	0,7585	0,059	1
H19B	0,3078	0,0207	0,7624	0,059	1
C50	0,5040(9)	-0,4479(7)	0,7529(5)	0,056(4)	1
H50A	0,5005	-0,4378	0,7216	0,067	1
H50B	0,4716	-0,4187	0,7680	0,067	1
C26	0,5019(10)	0,1381(6)	0,7626(5)	0,051(3)	1
H26A	0,5298	0,1318	0,7355	0,061	1
H26B	0,4847	0,1787	0,7638	0,061	1
C12	0,3812(9)	-0,2990(6)	0,9912(5)	0,050(3)	1
H12A	0,4119	-0,3354	0,9872	0,060	1
H12B	0,4020	-0,2839	1,0205	0,060	1
C30	0,8384(9)	0,0302(5)	0,8751(5)	0,047(3)	1
H30A	0,8675	0,0361	0,8483	0,057	1
H30B	0,8844	0,0242	0,8995	0,057	1
C45	0,6466(11)	-0,6571(6)	0,8491(5)	0,059(4)	1
H45A	0,6784	-0,6622	0,8230	0,071	1
H45B	0,6179	-0,6937	0,8549	0,071	1
C46	0,7087(11)	-0,6414(6)	0,8869(5)	0,056(4)	1
H46A	0,6773	-0,6380	0,9132	0,068	1
H46B	0,7535	-0,6715	0,8922	0,068	1
C49	0,4633(10)	-0,5061(7)	0,7582(5)	0,060(4)	1
H49A	0,4037	-0,5059	0,7427	0,072	1
H49B	0,4978	-0,5347	0,7437	0,072	1
C13	0,1572(9)	-0,0186(6)	0,9753(4)	0,046(3)	1
H13A	0,1435	-0,0304	1,0047	0,055	1
H13B	0,1244	0,0168	0,9675	0,055	1
C24	0,7623(10)	-0,0426(6)	0,9130(4)	0,050(3)	1
H24A	0,7498	-0,0095	0,9312	0,060	1
H24B	0,8143	-0,0622	0,9275	0,060	1
C2	0,1194(9)	-0,0867(6)	0,8609(4)	0,044(3)	1
H2A	0,0726	-0,1149	0,8641	0,053	1
H2B	0,1086	-0,0690	0,8318	0,053	1
C15	0,3962(9)	-0,0422(6)	1,0071(5)	0,047(3)	1
H15A	0,4039	-0,0113	1,0289	0,056	1
H15B	0,4210	-0,0294	0,9803	0,056	1
C32	0,4938(9)	-0,0321(7)	0,7024(5)	0,056(4)	1
H32A	0,4647	-0,0633	0,7170	0,067	1
H32B	0,4901	-0,0406	0,6709	0,067	1
C6	0,4016(10)	-0,2866(6)	0,9138(4)	0,050(3)	1
H6A	0,3508	-0,3126	0,9107	0,060	1
H6B	0,4549	-0,3102	0,9136	0,060	1
C42	0,7858(13)	-0,4663(8)	0,9605(6)	0,079(6)	1
H42A	0,8379	-0,4478	0,9759	0,095	1
H42B	0,7821	-0,5053	0,9723	0,095	1
C31	0,4481(10)	0,0247(6)	0,7098(4)	0,051(3)	1
H31A	0,4816	0,0559	0,6977	0,061	1
H31B	0,3893	0,0242	0,6935	0,061	1
C23	0,6846(9)	-0,0835(6)	0,9106(5)	0,051(3)	1
H23A	0,6937	-0,1153	0,8905	0,061	1
H23B	0,6787	-0,0997	0,9398	0,061	1

7 Anhang

C20	0,3708(9)	-0,0053(6)	0,8223(5)	0,049(3)	1
H20A	0,3756	0,0325	0,8366	0,059	1
H20B	0,3177	-0,0243	0,8308	0,059	1
C34	0,7261(9)	-0,0741(6)	0,7327(4)	0,045(3)	1
H34A	0,7593	-0,1085	0,7258	0,054	1
H34B	0,7498	-0,0410	0,7180	0,054	1
C17	0,4951(9)	-0,1870(6)	1,0051(4)	0,046(3)	1
H17A	0,4742	-0,2042	1,0314	0,055	1
H17B	0,5557	-0,1738	1,0127	0,055	1
C40	0,5470(11)	-0,4299(6)	0,9572(5)	0,058(4)	1
H40A	0,5470	-0,3917	0,9437	0,069	1
H40B	0,5451	-0,4250	0,9889	0,069	1
C52	0,7306(10)	-0,3974(6)	0,7838(5)	0,058(4)	1
H52A	0,7594	-0,4281	0,7685	0,070	1
H52B	0,7605	-0,3611	0,7786	0,070	1
C29	0,7859(8)	0,0847(6)	0,8842(5)	0,046(3)	1
H29A	0,7516	0,0780	0,9092	0,055	1
H29B	0,8264	0,1167	0,8916	0,055	1
C47	0,8230(11)	-0,5777(7)	0,9125(6)	0,070(5)	1
H47A	0,8685	-0,6072	0,9110	0,084	1
H47B	0,8022	-0,5792	0,9418	0,084	1
C21	0,4489(9)	-0,0505(6)	0,8826(5)	0,051(3)	1
H21A	0,3955	-0,0711	0,8887	0,062	1
H21B	0,4517	-0,0142	0,8990	0,062	1
C48	0,8615(10)	-0,5184(6)	0,9048(6)	0,063(4)	1
H48A	0,9160	-0,5134	0,9244	0,076	1
H48B	0,8765	-0,5160	0,8744	0,076	1
C37	0,3861(10)	-0,4928(8)	0,8235(5)	0,067(4)	1
H37A	0,3291	-0,5079	0,8108	0,080	1
H37B	0,3889	-0,4522	0,8150	0,080	1
C16	0,4419(9)	-0,0945(6)	1,0243(4)	0,047(3)	1
H16A	0,5033	-0,0852	1,0345	0,056	1
H16B	0,4136	-0,1089	1,0496	0,056	1
C53	0,8292(10)	-0,4073(7)	0,8494(6)	0,069(5)	1
H53A	0,8556	-0,3701	0,8432	0,083	1
H53B	0,8635	-0,4376	0,8367	0,083	1
C44	0,5206(11)	-0,6248(7)	0,8029(5)	0,066(4)	1
H44A	0,5032	-0,6654	0,8024	0,079	1
H44B	0,5483	-0,6166	0,7760	0,079	1
C22	0,5295(10)	-0,0866(6)	0,8965(5)	0,055(4)	1
H22A	0,5262	-0,1014	0,9263	0,066	1
H22B	0,5317	-0,1196	0,8766	0,066	1
C41	0,7035(12)	-0,4326(8)	0,9703(6)	0,079(5)	1
H41A	0,7003	-0,4310	1,0021	0,094	1
H41B	0,7071	-0,3930	0,9594	0,094	1
C39	0,4689(11)	-0,4623(8)	0,9387(5)	0,064(4)	1
H39A	0,4714	-0,5017	0,9501	0,077	1
H39B	0,4153	-0,4440	0,9473	0,077	1
C51	0,6358(12)	-0,3933(6)	0,7660(5)	0,066(4)	1
H51A	0,6062	-0,3637	0,7819	0,079	1
H51B	0,6312	-0,3827	0,7348	0,079	1
C9	0,1025(11)	-0,2182(7)	1,0192(5)	0,065(4)	1
H9A	0,0426	-0,2272	1,0260	0,078	1
H9B	0,1348	-0,2011	1,0455	0,078	1
C43	0,4400(11)	-0,5868(7)	0,8047(6)	0,067(4)	1
H43A	0,3971	-0,5963	0,7797	0,080	1
H43B	0,4129	-0,5959	0,8317	0,080	1
C10	0,1482(11)	-0,2726(6)	1,0066(6)	0,067(4)	1
H10A	0,1425	-0,3025	1,0287	0,080	1
H10B	0,1210	-0,2866	0,9781	0,080	1
C38	0,3900(10)	-0,4965(8)	0,8729(6)	0,070(5)	1
H38A	0,3360	-0,4808	0,8830	0,084	1
H38B	0,3958	-0,5367	0,8824	0,084	1
C54	0,8323(12)	-0,4155(8)	0,8971(7)	0,080(6)	1
H54A	0,7991	-0,3840	0,9091	0,096	1
H54B	0,8938	-0,4116	0,9096	0,096	1
C107	0,4238(12)	0,0727(8)	0,5426(6)	0,080(5)	1
H10C	0,4343	0,0326	0,5503	0,120	1
H10D	0,4777	0,0899	0,5344	0,120	1
H10E	0,3782	0,0753	0,5181	0,120	1
C205	0,7393(13)	-0,2434(7)	0,8497(7)	0,072(5)	1
C105	0,3231(13)	0,0849(7)	0,6009(6)	0,073(5)	1
H105	0,2970	0,0500	0,5910	0,088	1
C106	0,3938(12)	0,1052(9)	0,5827(6)	0,076(5)	1
C101	0,4383(12)	0,1540(8)	0,5977(7)	0,081(6)	1
H101	0,4874	0,1680	0,5847	0,097	1
C201	0,8233(18)	-0,2224(7)	0,7875(7)	0,092(7)	1
H201	0,8278	-0,2158	0,7574	0,110	1

C103	0,3300(15)	0,1656(8)	0,6518(6)	0,081(5)	1
H103	0,3080	0,1870	0,6743	0,098	1
C200	0,7386(17)	-0,2359(7)	0,8037(7)	0,088(6)	1
H200	0,6866	-0,2395	0,7845	0,105	1
C202	0,8963(18)	-0,2195(8)	0,8180(7)	0,093(7)	1
H202	0,9512	-0,2135	0,8073	0,112	1
C104	0,2868(14)	0,1174(9)	0,6361(7)	0,090(6)	1
H104	0,2351	0,1051	0,6476	0,108	1
C102	0,4042(14)	0,1830(8)	0,6351(7)	0,084(6)	1
H102	0,4351	0,2148	0,6479	0,101	1
C204	0,8145(15)	-0,2370(8)	0,8755(8)	0,087(6)	1
H204	0,8109	-0,2414	0,9059	0,105	1
C203	0,8952(15)	-0,2249(8)	0,8635(8)	0,093(6)	1
H203	0,9456	-0,2206	0,8836	0,112	1
C206	0,6512(17)	-0,2593(10)	0,8671(9)	0,116(8)	1
H20C	0,6056	-0,2332	0,8547	0,175	1
H20D	0,6571	-0,2562	0,8990	0,175	1
H20E	0,6355	-0,2985	0,8586	0,175	1

Tabelle 7.2: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La1	0,0363(3)	0,0263(3)	0,0292(3)	-0,0017(3)	0,0031(3)	-0,0007(3)
Sn1	0,0401(4)	0,0347(4)	0,0326(4)	-0,0003(3)	0,0041(3)	0,0003(4)
Sn2	0,0395(4)	0,0328(4)	0,0316(4)	0,0011(3)	0,0005(3)	-0,0003(4)
Sn3	0,0392(4)	0,0342(4)	0,0303(4)	-0,0002(3)	0,0018(3)	0,0005(4)
Sn4	0,0441(5)	0,0333(4)	0,0334(4)	-0,0010(3)	0,0008(3)	0,0036(4)
Sn5	0,0399(4)	0,0307(4)	0,0342(4)	0,0002(3)	0,0029(3)	0,0010(3)
Sn6	0,0428(5)	0,0307(4)	0,0405(5)	-0,0033(3)	0,0050(4)	-0,0007(4)
Sn7	0,0408(5)	0,0373(4)	0,0431(5)	-0,0032(4)	-0,0018(4)	-0,0007(4)
Sn8	0,0387(5)	0,0372(4)	0,0403(5)	-0,0012(4)	0,0076(4)	0,0018(4)
Sn9	0,0470(5)	0,0388(4)	0,0330(4)	-0,0028(4)	0,0068(4)	-0,0024(4)
Sn10	0,0476(5)	0,0351(4)	0,0327(4)	0,0030(3)	0,0000(4)	-0,0002(4)
Sn11	0,0455(5)	0,0403(5)	0,0496(5)	-0,0073(4)	0,0080(4)	-0,0032(4)
Sn12	0,0598(6)	0,0389(4)	0,0346(5)	-0,0003(4)	0,0059(4)	-0,0007(4)
Sn13	0,0483(5)	0,0370(4)	0,0464(5)	-0,0042(4)	0,0151(4)	-0,0086(4)
Sn14	0,0481(5)	0,0321(4)	0,0419(5)	-0,0032(4)	0,0038(4)	0,0000(4)
Sb1	0,0401(4)	0,0347(4)	0,0326(4)	-0,0003(3)	0,0041(3)	0,0003(4)
Sb2	0,0395(4)	0,0328(4)	0,0316(4)	0,0011(3)	0,0005(3)	-0,0003(4)
Sb3	0,0392(4)	0,0342(4)	0,0303(4)	-0,0002(3)	0,0018(3)	0,0005(4)
Sb4	0,0441(5)	0,0333(4)	0,0334(4)	-0,0010(3)	0,0008(3)	0,0036(4)
Sb5	0,0399(4)	0,0307(4)	0,0342(4)	0,0002(3)	0,0029(3)	0,0010(3)
Sb6	0,0428(5)	0,0307(4)	0,0405(5)	-0,0033(3)	0,0050(4)	-0,0007(4)
Sb7	0,0408(5)	0,0373(4)	0,0431(5)	-0,0032(4)	-0,0018(4)	-0,0007(4)
Sb8	0,0387(5)	0,0372(4)	0,0403(5)	-0,0012(4)	0,0076(4)	0,0018(4)
Sb9	0,0470(5)	0,0388(4)	0,0330(4)	-0,0028(4)	0,0068(4)	-0,0024(4)
Sb10	0,0476(5)	0,0351(4)	0,0327(4)	0,0030(3)	0,0000(4)	-0,0002(4)
Sb11	0,0455(5)	0,0403(5)	0,0496(5)	-0,0073(4)	0,0080(4)	-0,0032(4)
Sb12	0,0598(6)	0,0389(4)	0,0346(5)	-0,0003(4)	0,0059(4)	-0,0007(4)
Sb13	0,0483(5)	0,0370(4)	0,0464(5)	-0,0042(4)	0,0151(4)	-0,0086(4)
Sb14	0,0481(5)	0,0321(4)	0,0419(5)	-0,0032(4)	0,0038(4)	0,0000(4)
K1	0,0421(14)	0,0329(13)	0,0314(13)	0,0034(10)	0,0020(11)	-0,0018(11)
K3	0,0427(15)	0,0360(14)	0,0399(15)	-0,0022(11)	-0,0015(11)	-0,0014(12)
K2	0,0419(15)	0,0336(13)	0,0372(15)	-0,0045(11)	0,0053(11)	-0,0007(12)
O6	0,043(5)	0,040(5)	0,038(5)	-0,008(4)	-0,001(4)	0,004(4)
O11	0,032(4)	0,040(5)	0,052(5)	-0,009(4)	0,004(4)	-0,004(4)
O7	0,046(5)	0,044(5)	0,041(5)	-0,007(4)	0,011(4)	0,003(4)
O2	0,059(5)	0,035(4)	0,026(4)	0,000(3)	0,003(4)	0,013(4)
O17	0,045(5)	0,050(5)	0,044(5)	0,003(4)	0,002(4)	0,006(4)
O10	0,044(5)	0,039(5)	0,043(5)	-0,008(4)	-0,002(4)	0,003(4)
O9	0,058(6)	0,031(4)	0,051(6)	-0,007(4)	0,000(4)	0,004(4)
O5	0,046(5)	0,035(4)	0,039(5)	-0,001(4)	0,004(4)	-0,003(4)
O12	0,049(5)	0,051(5)	0,041(5)	-0,002(4)	0,008(4)	0,016(4)
O1	0,043(5)	0,040(5)	0,032(4)	0,004(4)	-0,005(4)	0,009(4)
O3	0,051(5)	0,048(5)	0,039(5)	0,010(4)	0,017(4)	0,001(4)
O8	0,042(5)	0,039(5)	0,045(5)	0,003(4)	0,008(4)	-0,009(4)
O4	0,055(6)	0,046(5)	0,050(6)	0,015(4)	0,010(4)	0,004(5)
O16	0,060(6)	0,044(5)	0,044(5)	-0,004(4)	-0,002(4)	0,003(5)

7 Anhang

O13	0,052(6)	0,068(6)	0,045(6)	-0,006(5)	0,016(4)	-0,004(5)
O14	0,072(7)	0,045(5)	0,059(6)	-0,014(5)	-0,021(5)	0,020(5)
N1	0,049(6)	0,041(6)	0,026(5)	0,005(4)	0,002(4)	-0,005(5)
O18	0,060(6)	0,051(6)	0,056(6)	-0,006(5)	0,014(5)	-0,008(5)
N3	0,048(6)	0,045(6)	0,041(6)	-0,012(5)	0,004(5)	0,000(5)
N4	0,038(6)	0,035(5)	0,042(6)	0,004(4)	0,005(4)	0,005(5)
O15	0,067(6)	0,051(6)	0,052(6)	0,001(5)	0,006(5)	-0,010(5)
N2	0,049(6)	0,036(5)	0,035(6)	-0,003(4)	0,001(5)	0,010(5)
N6	0,060(8)	0,045(7)	0,068(9)	-0,005(6)	-0,021(6)	-0,002(6)
N5	0,034(6)	0,075(8)	0,046(7)	-0,006(6)	0,005(5)	-0,004(6)
C11	0,061(9)	0,042(8)	0,054(9)	0,018(6)	0,010(7)	-0,001(7)
C4	0,056(8)	0,041(7)	0,018(6)	-0,002(5)	-0,002(5)	0,008(6)
C28	0,047(8)	0,037(7)	0,053(8)	-0,014(6)	0,007(6)	-0,008(6)
C18	0,039(7)	0,043(7)	0,052(8)	0,003(6)	0,001(6)	0,009(6)
C36	0,048(8)	0,042(7)	0,046(8)	0,002(6)	0,002(6)	0,011(6)
C33	0,060(8)	0,039(7)	0,040(7)	-0,012(6)	0,015(6)	0,007(6)
C3	0,057(8)	0,047(7)	0,019(6)	-0,008(5)	-0,006(5)	0,002(6)
C27	0,062(9)	0,030(6)	0,050(8)	-0,011(6)	0,014(7)	-0,005(6)
C25	0,055(8)	0,048(8)	0,035(7)	-0,005(6)	0,007(6)	0,009(7)
C35	0,040(8)	0,047(8)	0,065(10)	-0,001(7)	0,000(6)	0,018(6)
C7	0,054(8)	0,043(7)	0,042(8)	-0,005(6)	0,006(6)	-0,001(6)
C1	0,044(7)	0,049(7)	0,027(6)	0,007(5)	0,009(5)	-0,001(6)
C5	0,054(8)	0,044(7)	0,033(7)	-0,003(6)	-0,005(6)	0,008(6)
C8	0,033(7)	0,052(8)	0,064(9)	0,013(7)	0,014(6)	0,001(6)
C14	0,040(7)	0,026(6)	0,047(7)	0,012(5)	0,003(5)	0,001(5)
C19	0,044(8)	0,051(8)	0,053(8)	-0,027(7)	0,005(6)	-0,001(6)
C50	0,051(8)	0,078(11)	0,038(8)	0,013(7)	-0,006(6)	0,010(8)
C26	0,066(9)	0,036(7)	0,049(8)	-0,007(6)	0,001(7)	0,005(7)
C12	0,055(8)	0,040(7)	0,052(9)	0,004(6)	-0,009(7)	0,001(6)
C30	0,038(7)	0,042(7)	0,058(9)	-0,004(6)	-0,015(6)	0,003(6)
C45	0,087(11)	0,026(6)	0,064(10)	0,008(6)	0,011(8)	-0,003(7)
C46	0,075(10)	0,035(7)	0,060(10)	0,013(6)	0,010(8)	0,004(7)
C49	0,055(9)	0,084(11)	0,039(8)	-0,016(8)	-0,013(7)	0,013(8)
C13	0,059(9)	0,038(7)	0,042(8)	-0,006(6)	0,012(6)	0,010(6)
C24	0,059(9)	0,054(8)	0,036(7)	0,008(6)	0,002(6)	0,008(7)
C2	0,047(7)	0,052(8)	0,033(7)	0,004(6)	-0,001(5)	0,017(6)
C15	0,048(8)	0,051(8)	0,043(8)	-0,006(6)	0,006(6)	-0,001(6)
C32	0,052(9)	0,059(9)	0,058(9)	-0,015(7)	0,006(7)	-0,007(7)
C6	0,065(9)	0,042(7)	0,040(8)	-0,009(6)	-0,003(6)	0,014(7)
C42	0,096(13)	0,069(11)	0,064(12)	-0,014(9)	-0,031(10)	0,026(10)
C31	0,053(8)	0,062(9)	0,034(7)	-0,008(6)	-0,008(6)	0,001(7)
C23	0,061(9)	0,042(7)	0,049(8)	0,014(6)	0,001(7)	-0,001(7)
C20	0,044(8)	0,050(8)	0,055(9)	-0,016(7)	0,015(6)	-0,002(6)
C34	0,057(8)	0,037(7)	0,043(8)	-0,006(6)	0,009(6)	0,015(6)
C17	0,054(8)	0,047(7)	0,035(7)	0,005(6)	-0,002(6)	0,004(7)
C40	0,084(11)	0,041(8)	0,047(9)	-0,001(6)	0,006(8)	0,012(8)
C52	0,064(10)	0,044(8)	0,069(11)	0,004(7)	0,018(8)	-0,003(7)
C29	0,041(7)	0,046(7)	0,050(8)	-0,008(6)	-0,004(6)	-0,011(6)
C47	0,070(10)	0,049(9)	0,083(12)	-0,018(8)	-0,025(9)	0,015(8)
C21	0,048(8)	0,046(8)	0,061(9)	-0,010(7)	0,012(7)	-0,006(7)
C48	0,055(9)	0,054(9)	0,076(11)	-0,005(8)	-0,016(8)	0,021(8)
C37	0,046(9)	0,095(13)	0,057(10)	-0,014(9)	-0,003(7)	-0,015(9)
C16	0,049(8)	0,051(8)	0,039(7)	-0,007(6)	-0,002(6)	-0,003(7)
C53	0,040(8)	0,064(10)	0,103(14)	0,017(10)	-0,002(8)	-0,020(8)
C44	0,075(11)	0,059(9)	0,061(10)	-0,012(8)	-0,007(8)	-0,024(9)
C22	0,072(10)	0,044(8)	0,052(9)	0,001(7)	0,016(7)	-0,004(8)
C41	0,090(13)	0,077(12)	0,064(11)	-0,032(9)	-0,017(9)	0,020(10)
C39	0,071(10)	0,079(11)	0,044(9)	-0,013(8)	0,014(7)	-0,006(9)
C51	0,097(13)	0,041(8)	0,061(10)	0,013(7)	0,016(9)	0,016(9)
C9	0,075(11)	0,063(10)	0,063(10)	0,029(8)	0,038(8)	-0,004(8)
C43	0,069(11)	0,067(10)	0,065(10)	-0,007(8)	0,007(8)	-0,033(9)
C10	0,076(11)	0,044(8)	0,082(12)	0,024(8)	0,015(9)	-0,001(8)
C38	0,047(9)	0,075(11)	0,089(13)	-0,013(10)	0,017(8)	-0,012(8)
C54	0,071(11)	0,060(10)	0,099(15)	-0,010(10)	-0,037(10)	-0,005(9)
C107	0,079(12)	0,089(13)	0,067(11)	-0,027(10)	-0,015(9)	0,022(10)
C205	0,075(12)	0,058(10)	0,088(14)	-0,004(9)	0,032(10)	0,025(9)
C105	0,097(14)	0,049(9)	0,073(12)	0,005(8)	0,008(10)	-0,015(10)
C106	0,058(10)	0,088(13)	0,078(12)	0,011(11)	-0,020(9)	0,017(10)
C101	0,066(11)	0,075(12)	0,097(14)	-0,021(11)	-0,024(10)	0,016(10)
C201	0,16(2)	0,047(10)	0,071(13)	0,020(9)	0,029(15)	0,017(12)
C103	0,109(16)	0,066(12)	0,067(12)	0,007(9)	0,001(11)	0,005(12)
C200	0,130(18)	0,040(9)	0,093(16)	-0,002(9)	0,013(13)	0,004(11)
C202	0,15(2)	0,071(12)	0,067(14)	0,010(11)	0,036(14)	0,015(13)
C104	0,095(15)	0,067(12)	0,110(17)	0,019(12)	0,025(13)	-0,004(11)
C102	0,081(13)	0,056(10)	0,107(16)	-0,011(10)	-0,025(12)	-0,001(10)
C204	0,081(14)	0,073(13)	0,110(17)	0,008(11)	0,018(13)	0,010(11)
C203	0,091(15)	0,062(12)	0,123(19)	0,001(12)	-0,012(13)	0,021(11)
C206	0,13(2)	0,091(16)	0,13(2)	-0,004(14)	0,037(17)	-0,003(15)

C₇₂H₁₄₄Bi_{8,xx}K₁₂N₈O₇₂SmSn_{5-0,xx}tol_yen_z (2)

Verbindung **2** kristallisiert in Form brauner Nadeln.

Summenformel	C ₇₂ H ₁₄₄ Bi _{8,xx} K ₁₂ N ₈ O ₇₂ Sm ₁ Sn _{5-0,xx} tol _y en _z
Molare Masse /g/mol	—
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å	17,468(4), 27,607(8), 52,83(5)
α , β , γ /°	90,00, 91,11(5), 90,00
Zellvolumen <i>V</i> /Å ³	25470(25)
Formeleinheit pro Elementarzelle <i>Z</i>	1
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	1,096
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹	6,412
Messtemperatur /K	100
Messbereich θ /°	0,77-34,34
Gemessene Reflexe	35532
<i>R</i> _{int}	0,1770
Unabhängige Reflexe	35240
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	14224
Anzahl der verfeinerten Parameter	1155
Maximale Restelektronendichte /e·Å ³	-
<i>R</i> ₁ für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe	0,1496; 0,4232
GooF	1,114

Die Qualität des Datensatzes ist sehr schlecht. Das liegt zum Einen an der sehr großen Zelle, die eine Messung mit 30° Offset am *IPDS-2T* notwendig machte. Zum Anderen war die Qualität des Kristalls ungenügend. Die Intensität bei großen Winkeln θ war zu gering, um eine adäquate Verfeinerung zu ermöglichen. Die Completeness lag lediglich bei 12%. Daher wurde für die Lösung und Optimierung lediglich das Schweratomgerüst der Anionen ohne Fehlordnung und die Positionen der Kaliumatome verfeinert. Die Messung muss wiederholt werden.

Tabelle 7.3: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$	Besetzungsfaktor
Bi1	0,8837(6)	0,5092(4)	0,0318(3)	0,044(6)	1
Bi2	1,6354(7)	0,9204(4)	0,0746(3)	0,042(5)	1
Bi3	1,0334(7)	0,5095(5)	-0,0303(3)	0,037(5)	1
Bi4	1,3686(7)	0,8087(5)	0,0156(4)	0,054(6)	1
Bi5	0,7706(6)	0,3817(5)	0,0000(4)	0,050(6)	1
Bi6	1,4470(8)	1,4679(4)	-0,2242(3)	0,048(6)	1
Bi7	1,4637(8)	0,9595(4)	0,0949(3)	0,051(6)	1
Bi8	0,8847(7)	1,1517(4)	-0,4692(3)	0,041(5)	1
Bi9	1,6026(6)	1,4069(5)	-0,2814(4)	0,056(6)	1
Bi10	1,4872(7)	0,8629(5)	0,1269(3)	0,044(6)	1
Bi11	1,4416(7)	0,9675(4)	0,0281(3)	0,045(5)	1
Bi12	0,8553(6)	1,0098(5)	-0,1658(3)	0,046(6)	1
Bi13	1,5840(6)	0,9130(5)	0,0197(4)	0,054(6)	1
Sm14	1,4621(8)	0,8658(5)	0,0625(4)	0,027(6)	1
Bi15	1,0056(5)	1,0111(4)	-0,2272(3)	0,038(5)	1
Bi16	1,6337(6)	0,7383(4)	-0,4247(3)	0,033(5)	1
Sm17	0,9338(8)	0,9135(5)	-0,1959(4)	0,028(6)	1
Bi18	1,0519(7)	0,5100(6)	0,0236(4)	0,084(8)	1
Sm19	0,9579(9)	0,4123(6)	-0,0022(4)	0,042(7)	1
Bi20	1,1118(10)	0,4152(6)	0,0373(4)	0,082(7)	1
Bi21	1,5994(7)	1,2528(5)	0,2200(4)	0,044(6)	1
Bi22	1,2540(6)	1,4207(4)	-0,2716(3)	0,038(5)	1
Bi23	1,0816(7)	0,4115(5)	-0,0519(4)	0,061(6)	1
Bi24	1,4272(8)	1,4594(4)	-0,2907(4)	0,052(6)	1
Bi25	1,3724(8)	0,8503(5)	-0,4847(4)	0,066(7)	1
Bi26	1,3326(7)	1,4001(5)	0,2412(3)	0,046(6)	1
Bi27	1,4876(7)	0,7974(4)	-0,3725(3)	0,046(6)	1
Bi28	1,1263(8)	1,3040(4)	-0,5083(3)	0,053(6)	1
Bi29	1,5590(7)	0,9011(5)	-0,4398(3)	0,051(6)	1
Bi30	0,8390(7)	0,4116(6)	0,0490(4)	0,071(7)	1
Bi31	1,0362(7)	1,1491(4)	-0,5313(3)	0,035(5)	1
Bi32	1,5570(7)	0,7583(4)	0,0612(4)	0,059(7)	1
Bi33	1,3333(6)	1,2594(5)	-0,2599(3)	0,048(6)	1
Bi34	1,1186(6)	0,8814(6)	-0,1972(4)	0,054(6)	1
Bi35	1,5391(6)	0,8134(5)	0,0122(4)	0,070(7)	1
Bi36	1,5899(9)	0,7471(5)	-0,4813(4)	0,077(7)	1
Bi37	0,8097(6)	0,9145(5)	-0,1460(4)	0,050(6)	1
Bi38	1,4648(7)	0,6999(5)	-0,4062(4)	0,048(6)	1
Bi39	1,6212(10)	0,8259(5)	0,0998(4)	0,088(8)	1
Bi40	0,9216(8)	0,3822(6)	-0,0635(4)	0,059(6)	1
Bi41	1,2908(6)	0,7519(5)	-0,4171(4)	0,041(5)	1
Bi42	1,3488(8)	1,3137(6)	-0,2101(4)	0,093(8)	1
Bi43	1,4062(7)	1,3626(5)	-0,3241(3)	0,037(5)	1
Bi44	0,9782(7)	1,3048(5)	-0,4467(4)	0,053(6)	1
Sm45	1,4264(7)	1,3649(6)	-0,2588(4)	0,022(6)	1
Bi46	1,1104(6)	1,2435(5)	-0,4599(4)	0,053(6)	1
Bi47	0,9104(6)	0,8043(5)	0,2496(4)	0,061(6)	1
Bi48	1,5034(6)	1,4076(5)	0,2391(3)	0,053(6)	1
Bi49	1,4430(6)	0,6899(4)	-0,4716(3)	0,046(6)	1
Bi50	1,3111(10)	0,7573(6)	-0,4739(4)	0,094(8)	1
Sm51	1,4628(8)	0,7929(4)	-0,4348(4)	0,026(6)	1
Bi52	1,1282(9)	0,3565(6)	-0,0085(4)	0,079(7)	1
Bi53	0,8372(5)	1,0113(6)	-0,2231(4)	0,055(6)	1
Bi54	1,3082(9)	0,9031(5)	0,0264(4)	0,083(8)	1
Bi55	1,0216(9)	1,0084(9)	-0,1687(4)	0,148(10)	1
Bi56	1,5465(7)	1,3452(5)	0,1956(4)	0,058(6)	1
Bi57	1,4058(7)	1,2978(4)	0,1752(3)	0,038(5)	1
Bi58	1,0826(9)	1,2458(6)	-0,5535(4)	0,069(7)	1
Bi59	1,5395(7)	0,8475(4)	-0,4884(4)	0,049(6)	1
Bi60	0,7616(6)	0,8586(6)	-0,1894(4)	0,068(7)	1
Bi61	1,5203(6)	1,3085(5)	-0,2124(3)	0,042(5)	1
Bi62	1,5040(7)	1,2534(6)	-0,2627(4)	0,077(7)	1
Bi63	1,2559(6)	1,2382(4)	0,2277(3)	0,030(5)	1
Bi64	0,7789(9)	0,9144(6)	-0,2352(4)	0,069(7)	1
Bi65	1,3872(9)	0,9066(5)	-0,4362(4)	0,058(6)	1
Bi66	1,2883(6)	0,9079(5)	0,0841(4)	0,061(7)	1
Bi67	1,4456(6)	1,1899(4)	0,2757(4)	0,047(6)	1
Bi68	0,9676(7)	0,7754(6)	0,3683(4)	0,058(6)	1
Bi69	1,5463(7)	1,3156(5)	-0,3032(4)	0,075(8)	1
Bi70	1,0498(8)	0,9131(6)	-0,2432(5)	0,086(8)	1
Bi71	0,9639(7)	0,8811(6)	-0,1322(4)	0,051(6)	1
Bi72	1,2750(9)	1,3248(6)	-0,2976(4)	0,083(8)	1

Bi73	1,3423(9)	0,8158(5)	0,1056(4)	0,077(7)	1
Bi74	1,5829(6)	1,4049(6)	-0,2239(4)	0,085(8)	1
Bi75	1,1157(6)	0,7802(6)	0,3027(4)	0,058(6)	1
Bi76	1,4256(6)	1,1997(5)	0,2109(3)	0,047(5)	1
Bi77	1,6230(7)	0,8342(5)	-0,4013(4)	0,061(6)	1
Bi78	1,3019(8)	1,2482(4)	0,2825(4)	0,069(7)	1
Bi79	1,3878(9)	0,7538(5)	0,0652(5)	0,100(9)	1
Bi80	1,0462(9)	0,7484(5)	0,2535(4)	0,085(7)	1
Bi81	1,0560(10)	1,1485(5)	-0,4754(4)	0,095(8)	1
Sm82	0,9606(6)	1,2463(5)	-0,5027(4)	0,018(6)	1
Bi83	1,3419(8)	0,8448(6)	-0,3926(4)	0,059(6)	1
Bi84	1,3065(6)	1,4118(5)	-0,2180(3)	0,043(5)	1
Bi85	0,7731(6)	1,2790(6)	-0,4996(4)	0,062(7)	1
Sm86	0,9309(6)	0,7444(5)	0,3049(4)	0,015(5)	1
Bi87	1,3490(9)	1,3477(6)	0,2902(3)	0,073(7)	1
Sm88	1,4251(6)	1,2945(5)	0,2385(4)	0,024(6)	1
Bi89	0,7623(6)	0,8021(5)	0,3107(4)	0,050(6)	1
Bi90	0,8515(6)	0,6490(4)	0,3353(3)	0,041(5)	1
Bi91	0,9060(14)	0,8620(5)	0,3015(6)	0,221(16)	1
Bi92	0,8529(6)	1,1805(3)	-0,5302(3)	0,039(4)	1
Bi93	0,8413(8)	1,2484(5)	-0,4482(4)	0,058(6)	1
Bi94	0,7805(6)	0,7434(5)	0,2617(3)	0,042(5)	1
Bi95	0,9732(10)	0,3530(5)	0,0542(4)	0,082(7)	1
Bi96	1,0208(5)	0,8479(3)	0,3303(2)	0,032(4)	1
Bi97	0,9174(7)	1,2749(5)	-0,5631(4)	0,056(6)	1
Bi98	1,0409(5)	0,6801(3)	0,3330(3)	0,045(4)	1
Bi99	0,8895(6)	0,7940(4)	-0,2045(3)	0,046(5)	1
Bi1A	0,8681(9)	0,5084(12)	-0,0285(5)	0,196(14)	1
Bi1B	1,0050(6)	0,6495(4)	0,2734(3)	0,035(5)	1
Bi1C	0,8072(8)	0,7428(5)	0,3551(4)	0,062(6)	1
Bi1D	1,2714(6)	1,3346(6)	0,2033(4)	0,060(6)	1
Bi1E	0,8334(7)	0,6487(5)	0,2760(4)	0,054(6)	1
Bi1F	1,5168(6)	1,3506(5)	0,2876(4)	0,048(6)	1
Bi1G	0,869(3)	0,3137(16)	-0,0249(13)	0,55(5)	1
Bi1H	1,5802(7)	1,2568(7)	0,2757(4)	0,101(9)	1
Bi1I	0,9911(14)	1,3614(7)	-0,4965(7)	0,222(19)	1
Bi1J	0,9114(10)	0,8522(6)	-0,2509(4)	0,095(8)	1
Bi1K	0,9997(5)	0,2942(4)	0,0078(3)	0,044(5)	1
Bi1L	1,0222(14)	0,8108(5)	-0,1704(5)	0,152(12)	1
Bi1M	0,8696(6)	1,3474(7)	-0,5274(5)	0,122(10)	1
Bi14	0,8103(13)	0,4290(9)	-0,0459(6)	0,230(14)	1
Bi17	1,0814(14)	0,9368(13)	-0,1529(6)	0,28(2)	1
K1	1,420(2)	0,6576(15)	0,2006(11)	0,009(10)	1
K2	0,916(2)	1,2757(13)	-0,2029(10)	0,001(9)	1
K3	1,459(2)	1,1167(16)	-0,5227(12)	0,008(11)	1
K5	1,477(3)	1,1609(19)	-0,3974(14)	0,020(13)	1
K6	1,418(3)	0,9948(19)	-0,3054(14)	0,019(13)	1
K7	1,475(2)	0,4945(16)	0,1078(12)	0,014(11)	1
K8	0,955(2)	0,8887(13)	-0,4973(10)	0,002(9)	1
K9	1,430(2)	0,6127(15)	0,3238(11)	0,006(10)	1
K10	1,422(3)	1,046(2)	-0,1738(16)	0,035(16)	1
K11	0,960(3)	0,7745(18)	0,0033(13)	0,018(13)	1
K12	0,918(3)	1,3865(19)	0,2981(14)	0,021(13)	1
K13	0,942(3)	1,022(2)	-0,0200(16)	0,053(18)	1
K14	1,415(6)	0,843(4)	-0,101(3)	0,12(4)	1
K15	0,907(3)	0,4667(16)	0,1674(12)	0,026(13)	1
K16	1,464(3)	1,3198(18)	0,4016(13)	0,019(12)	1
K17	1,430(3)	0,8244(16)	-0,6009(12)	0,023(12)	1
K18	0,937(3)	0,6321(18)	0,4773(14)	0,017(12)	1
K19	1,472(4)	0,345(2)	-0,1000(16)	0,06(2)	1
K20	0,982(3)	0,9586(18)	-0,3724(13)	0,030(14)	1
K49	0,965(2)	0,7014(12)	0,1270(9)	0,000(8)	1
K54	0,921(2)	1,1919(16)	-0,3311(12)	0,015(11)	1
K90	0,945(5)	1,530(3)	-0,176(2)	0,08(3)	1
K77	1,606(3)	1,1987(16)	0,0594(12)	0,029(12)	1
K80	1,705(3)	0,9953(19)	0,2214(14)	0,050(15)	1
K98	1,229(4)	1,156(3)	0,0875(17)	0,09(2)	1
K760	1,468(2)	0,5403(17)	-0,0275(12)	0,017(12)	1
K73	1,276(3)	0,6973(17)	-0,2569(13)	0,035(12)	1
K75	1,624(5)	0,473(3)	-0,427(2)	0,12(3)	1
K92	1,188(4)	0,495(3)	-0,4307(18)	0,09(2)	1
K123	0,670(4)	0,658(2)	-0,2869(16)	0,071(19)	1
K4	0,952(2)	1,1281(15)	0,3265(11)	0,000(10)	1
K53	1,256(4)	0,972(2)	0,2304(17)	0,08(2)	1

Tabelle 7.4: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	0,025(6)	0,033(7)	0,073(17)	-0,001(8)	-0,008(8)	-0,010(6)
Bi2	0,040(6)	0,031(7)	0,054(16)	0,007(8)	-0,006(8)	-0,026(6)
Bi3	0,049(7)	0,045(8)	0,019(16)	0,000(8)	0,022(8)	-0,027(7)
Bi4	0,042(7)	0,054(9)	0,065(18)	-0,002(9)	0,004(9)	-0,032(7)
Bi5	0,020(5)	0,076(10)	0,054(18)	0,001(10)	0,006(7)	-0,027(7)
Bi6	0,067(8)	0,029(7)	0,047(17)	0,003(8)	-0,010(9)	-0,034(7)
Bi7	0,087(9)	0,019(6)	0,046(16)	-0,019(7)	-0,009(9)	-0,026(7)
Bi8	0,050(7)	0,031(7)	0,041(15)	0,019(7)	-0,008(8)	-0,032(6)
Bi9	0,030(6)	0,046(8)	0,09(2)	0,016(9)	0,000(8)	-0,028(7)
Bi10	0,047(7)	0,037(7)	0,050(17)	-0,010(8)	0,004(8)	-0,023(7)
Bi11	0,058(7)	0,032(7)	0,044(16)	0,006(8)	-0,005(9)	-0,027(7)
Bi12	0,028(6)	0,054(8)	0,056(17)	0,014(9)	0,002(8)	-0,026(7)
Bi13	0,025(6)	0,081(10)	0,056(18)	0,009(10)	0,000(8)	-0,022(7)
Sm14	0,047(8)	0,007(7)	0,027(18)	0,004(8)	-0,013(10)	-0,023(7)
Bi15	0,006(4)	0,039(7)	0,068(17)	0,019(8)	0,006(7)	-0,011(5)
Bi16	0,040(6)	0,026(7)	0,033(15)	0,005(7)	-0,011(8)	-0,014(6)
Sm17	0,029(7)	0,015(8)	0,039(19)	-0,001(9)	0,015(9)	-0,020(7)
Bi18	0,027(6)	0,089(11)	0,14(2)	-0,016(12)	-0,008(9)	-0,026(8)
Sm19	0,035(8)	0,030(9)	0,06(2)	0,000(10)	-0,002(11)	-0,026(8)
Bi20	0,096(11)	0,078(11)	0,07(2)	-0,026(11)	0,017(11)	-0,052(10)
Bi21	0,033(6)	0,053(9)	0,048(18)	-0,003(9)	0,010(8)	-0,012(7)
Bi22	0,018(5)	0,040(7)	0,055(17)	0,017(8)	0,003(7)	-0,015(6)
Bi23	0,043(7)	0,060(9)	0,079(19)	-0,014(10)	-0,008(9)	-0,017(7)
Bi24	0,061(8)	0,022(7)	0,071(19)	0,009(8)	-0,009(10)	-0,020(7)
Bi25	0,060(8)	0,042(8)	0,09(2)	0,026(9)	-0,040(10)	-0,032(8)
Bi26	0,033(6)	0,062(9)	0,043(17)	0,010(9)	0,001(8)	-0,030(7)
Bi27	0,042(7)	0,021(6)	0,074(18)	0,009(8)	-0,014(9)	-0,015(6)
Bi28	0,088(9)	0,019(6)	0,052(17)	0,001(7)	0,018(9)	-0,038(6)
Bi29	0,055(8)	0,042(8)	0,054(17)	0,017(8)	-0,023(9)	-0,029(7)
Bi30	0,034(7)	0,072(10)	0,11(2)	0,013(11)	0,021(9)	-0,022(8)
Bi31	0,060(7)	0,014(6)	0,031(15)	-0,003(7)	-0,001(8)	-0,025(6)
Bi32	0,044(7)	0,021(7)	0,11(2)	-0,001(9)	-0,004(9)	-0,014(7)
Bi33	0,024(5)	0,048(8)	0,073(17)	-0,030(9)	0,021(7)	-0,024(6)
Bi34	0,019(6)	0,080(11)	0,06(2)	0,009(11)	0,014(8)	-0,007(7)
Bi35	0,009(5)	0,047(9)	0,15(2)	0,030(10)	0,011(8)	-0,003(6)
Bi36	0,103(11)	0,041(8)	0,09(2)	0,000(9)	-0,014(12)	-0,033(8)
Bi37	0,031(6)	0,051(8)	0,067(18)	0,023(9)	0,003(8)	-0,024(7)
Bi38	0,038(6)	0,035(8)	0,072(19)	0,012(9)	0,004(9)	-0,019(7)
Bi39	0,120(12)	0,036(8)	0,11(2)	-0,012(10)	0,017(13)	-0,039(9)
Bi40	0,057(8)	0,073(10)	0,046(18)	0,001(10)	-0,004(9)	-0,036(9)
Bi41	0,031(6)	0,047(8)	0,044(17)	0,012(8)	0,024(8)	-0,024(6)
Bi42	0,060(8)	0,099(12)	0,12(2)	-0,061(12)	0,000(11)	-0,045(9)
Bi43	0,050(7)	0,060(9)	0,002(15)	0,005(8)	0,015(8)	-0,027(7)
Bi44	0,046(7)	0,048(8)	0,07(2)	0,017(9)	0,036(9)	-0,009(7)
Sm45	0,011(6)	0,054(10)	0,000(17)	0,022(9)	0,002(8)	-0,015(7)
Bi46	0,023(6)	0,049(8)	0,085(19)	0,036(9)	-0,016(8)	-0,017(7)
Bi47	0,021(5)	0,081(10)	0,081(18)	-0,008(10)	0,001(7)	-0,033(7)
Bi48	0,021(5)	0,080(10)	0,059(17)	0,025(10)	-0,009(8)	-0,024(7)
Bi49	0,026(5)	0,026(7)	0,086(18)	-0,004(8)	-0,014(8)	-0,013(6)
Bi50	0,118(12)	0,062(10)	0,10(2)	-0,006(10)	-0,037(12)	-0,066(10)
Sm51	0,033(7)	0,002(6)	0,044(18)	-0,003(7)	-0,006(9)	-0,023(6)
Bi52	0,099(11)	0,060(10)	0,08(2)	-0,017(11)	0,019(12)	-0,045(10)
Bi53	0,009(5)	0,101(11)	0,056(18)	0,010(10)	0,010(7)	-0,006(6)
Bi54	0,085(11)	0,034(7)	0,13(2)	0,023(10)	-0,019(12)	-0,029(8)
Bi55	0,087(11)	0,28(2)	0,078(19)	-0,054(18)	0,028(11)	-0,132(15)
Bi56	0,026(6)	0,078(10)	0,072(19)	-0,024(10)	0,023(8)	-0,031(7)
Bi57	0,038(6)	0,032(7)	0,043(16)	0,006(8)	0,000(8)	-0,016(6)
Bi58	0,074(9)	0,068(10)	0,07(2)	-0,015(10)	0,017(10)	-0,049(9)
Bi59	0,038(7)	0,041(7)	0,068(19)	0,027(8)	-0,002(9)	-0,019(7)
Bi60	0,018(5)	0,088(11)	0,10(2)	0,006(11)	-0,012(8)	-0,018(7)
Bi61	0,021(5)	0,058(9)	0,047(17)	-0,015(9)	0,021(7)	-0,014(6)
Bi62	0,026(6)	0,101(12)	0,10(2)	-0,023(12)	0,000(9)	-0,027(8)
Bi63	0,020(5)	0,034(7)	0,036(14)	0,001(7)	-0,012(7)	-0,022(6)
Bi64	0,073(9)	0,065(10)	0,07(2)	-0,018(10)	-0,005(11)	-0,027(9)
Bi65	0,082(10)	0,032(7)	0,059(19)	0,000(8)	-0,002(10)	-0,017(8)
Bi66	0,024(6)	0,060(9)	0,10(2)	-0,018(11)	0,017(8)	-0,016(7)
Bi67	0,026(6)	0,020(6)	0,095(19)	0,017(8)	-0,018(8)	-0,007(6)
Bi68	0,041(7)	0,087(11)	0,047(18)	-0,016(10)	-0,013(9)	-0,031(8)
Bi69	0,035(7)	0,034(8)	0,16(3)	0,008(10)	0,018(10)	-0,007(7)
Bi70	0,037(7)	0,071(11)	0,15(3)	0,032(12)	0,024(10)	0,002(8)
Bi71	0,041(7)	0,108(12)	0,004(17)	0,023(10)	0,021(8)	-0,003(8)
Bi72	0,072(10)	0,072(11)	0,10(2)	0,014(11)	-0,013(11)	-0,038(9)
Bi73	0,079(9)	0,048(9)	0,10(2)	0,014(10)	-0,011(11)	-0,032(9)
Bi74	0,013(5)	0,086(11)	0,16(2)	0,021(12)	-0,002(8)	-0,016(7)

Bi75	0,023(6)	0,080(11)	0,072(19)	-0,002(10)	-0,009(8)	-0,026(7)
Bi76	0,026(6)	0,062(9)	0,053(17)	0,021(9)	0,001(7)	-0,019(6)
Bi77	0,040(6)	0,062(10)	0,081(19)	-0,018(10)	0,006(8)	-0,026(7)
Bi78	0,079(9)	0,016(6)	0,11(2)	0,006(8)	-0,020(11)	-0,032(7)
Bi79	0,090(11)	0,052(9)	0,16(3)	-0,031(12)	0,013(13)	-0,050(9)
Bi80	0,085(10)	0,064(10)	0,10(2)	-0,031(11)	-0,006(11)	-0,057(9)
Bi81	0,116(12)	0,026(7)	0,14(2)	0,012(10)	-0,018(13)	-0,040(8)
Sm82	0,001(5)	0,033(8)	0,018(17)	0,019(9)	-0,001(7)	-0,012(6)
Bi83	0,050(7)	0,087(11)	0,040(18)	0,001(11)	0,008(9)	-0,026(8)
Bi84	0,013(5)	0,069(9)	0,045(16)	-0,005(9)	0,005(7)	-0,010(6)
Bi85	0,023(6)	0,076(11)	0,09(2)	0,009(11)	-0,013(8)	-0,010(8)
Sm86	0,001(5)	0,025(8)	0,020(17)	-0,012(8)	0,010(7)	-0,010(6)
Bi87	0,102(10)	0,078(10)	0,037(16)	0,006(9)	-0,030(10)	-0,056(10)
Sm88	0,000(5)	0,035(9)	0,037(19)	0,007(9)	0,007(8)	-0,009(6)
Bi89	0,014(5)	0,046(8)	0,090(19)	-0,006(9)	-0,006(7)	-0,006(6)
Bi90	0,028(6)	0,033(7)	0,060(17)	0,011(8)	-0,003(8)	-0,014(6)
Bi91	0,31(3)	0,030(8)	0,33(4)	-0,105(14)	0,22(3)	-0,108(13)
Bi92	0,037(5)	0,008(4)	0,072(12)	0,027(5)	-0,030(6)	-0,020(4)
Bi93	0,070(8)	0,055(8)	0,049(17)	0,004(9)	0,012(9)	-0,039(8)
Bi94	0,018(5)	0,045(8)	0,063(16)	0,010(8)	-0,018(7)	-0,014(6)
Bi95	0,126(13)	0,033(8)	0,09(2)	0,011(9)	0,000(12)	-0,050(9)
Bi96	0,033(5)	0,039(6)	0,025(12)	-0,013(6)	0,008(6)	-0,016(5)
Bi97	0,039(6)	0,068(9)	0,060(17)	0,016(9)	-0,023(8)	-0,020(7)
Bi98	0,025(5)	0,018(4)	0,090(13)	-0,006(5)	-0,017(6)	-0,010(4)
Bi99	0,036(5)	0,035(6)	0,065(13)	-0,014(7)	-0,027(7)	-0,023(5)
Bi1A	0,058(10)	0,46(4)	0,07(3)	0,08(3)	0,039(11)	0,103(17)
Bi1B	0,039(6)	0,039(7)	0,027(15)	-0,012(8)	0,015(7)	-0,026(6)
Bi1C	0,063(8)	0,049(8)	0,08(2)	0,004(9)	0,003(10)	-0,026(8)
Bi1D	0,019(5)	0,098(11)	0,062(18)	0,019(10)	-0,021(8)	-0,023(7)
Bi1E	0,059(8)	0,045(8)	0,059(16)	-0,003(8)	-0,008(9)	-0,035(7)
Bi1F	0,027(6)	0,045(8)	0,072(18)	0,002(9)	-0,016(8)	-0,013(7)
Bi1G	0,45(6)	0,34(5)	0,85(12)	-0,01(6)	-0,22(7)	-0,32(5)
Bi1H	0,028(6)	0,137(15)	0,14(2)	-0,043(14)	-0,018(10)	-0,024(9)
Bi1I	0,17(2)	0,088(14)	0,41(5)	0,15(2)	0,13(3)	0,010(14)
Bi1J	0,103(12)	0,059(10)	0,12(2)	-0,008(11)	-0,050(13)	-0,032(10)
Bi1K	0,022(4)	0,069(8)	0,041(13)	0,009(7)	-0,021(6)	-0,025(5)
Bi1L	0,27(2)	0,039(8)	0,15(3)	0,015(11)	-0,06(2)	-0,065(12)
Bi1M	0,013(5)	0,184(19)	0,17(3)	0,080(17)	-0,010(9)	-0,019(8)
Bi14	0,18(2)	0,23(2)	0,28(4)	-0,08(2)	0,01(2)	-0,130(19)
Bi17	0,17(2)	0,39(4)	0,28(4)	-0,20(3)	0,12(2)	-0,21(3)

C₇₂H₁₄₄Bi_{8,xx}K₁₂N₈O₇₂NdSn_{5-0,xx}tol_yen_z (3)

Verbindung **3** kristallisiert in Form brauner Nadeln.

Summenformel	C ₇₂ H ₁₄₄ Bi _{8,xx} K ₁₂ N ₈ O ₇₂ Nd ₁ Sn _{5-0,xx} tol _y en _z
Molare Masse /g/mol	—
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å	17,468(4), 27,607(8), 52,83(5)
α , β , γ /°	90,00, 91,11(5), 90,00
Zellvolumen <i>V</i> /Å ³	25470(25)
Formeleinheit pro Elementarzelle <i>Z</i>	1
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	1,086
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹	6,355
Messtemperatur /K	100
Messbereich θ /°	0,77-34,36
Gemessene Reflexe	69674
<i>R</i> _{int}	0,2392
Unabhängige Reflexe	35240
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	64206
Anzahl der verfeinerten Parameter	1155
Maximale Restelektronendichte /e·Å ³	
<i>R</i> ₁ für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe	0,2104; 0,5404
GooF	1,279

Die Qualität des Datensatzes ist sehr schlecht. Das liegt zum Einen an der sehr großen Zelle, die eine Messung mit 30° Offset am *IPDS-2T* notwendig machte. Zum Anderen war die Qualität des Kristalls ungenügend. Die Intensität bei großen Winkeln θ war zu gering, um eine adäquate Verfeinerung zu ermöglichen. Die Completeness lag lediglich bei 17%. Daher wurde für die Lösung und Optimierung lediglich das Schweratomgerüst der Anionen ohne Fehlordnung und die Positionen der Kaliumatome verfeinert. Hierbei diente das .ins-file der Verbindung **2** als Vorlage, was die gleichen Zellparameter erklärt. Die Messung muss wiederholt werden.

Tabelle 7.5: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$	Besetzungsfaktor
Nd14	1,4575(7)	0,8664(4)	0,0636(3)	0,047(5)	1
Nd17	0,9359(9)	0,9122(5)	-0,1914(4)	0,095(7)	1
Nd19	0,9533(9)	0,4124(5)	-0,0044(4)	0,087(7)	1
Nd45	1,4302(8)	1,3667(4)	-0,2607(3)	0,046(5)	1
Nd51	1,4683(7)	0,7920(4)	-0,4362(3)	0,040(5)	1
Nd82	0,9569(5)	1,2430(3)	-0,5019(2)	0,014(3)	1
Nd86	0,9306(5)	0,7429(3)	0,3062(2)	0,028(3)	1
Nd88	1,4216(6)	1,2932(4)	0,2387(3)	0,035(5)	1
Bi1	0,8807(6)	0,5119(3)	0,0289(3)	0,085(5)	1
Bi2	1,6308(6)	0,9212(3)	0,0755(3)	0,069(5)	1
Bi3	1,0319(7)	0,5108(4)	-0,0321(3)	0,075(5)	1
Bi4	1,3689(7)	0,8093(4)	0,0154(3)	0,089(5)	1
Bi5	0,7679(7)	0,3797(4)	-0,0018(3)	0,093(6)	1
Bi6	1,4498(7)	1,4684(3)	-0,2246(3)	0,087(5)	1
Bi7	1,4600(8)	0,9600(4)	0,0945(3)	0,097(6)	1
Bi8	0,8873(5)	1,1478(3)	-0,4705(3)	0,057(4)	1
Bi9	1,6071(7)	1,4066(4)	-0,2798(3)	0,094(6)	1
Bi10	1,4802(7)	0,8631(4)	0,1276(3)	0,069(4)	1
Bi11	1,4433(7)	0,9683(4)	0,0277(3)	0,077(5)	1
Bi12	0,8560(7)	1,0105(4)	-0,1655(3)	0,074(5)	1
Bi13	1,5849(8)	0,9130(4)	0,0206(4)	0,114(7)	1
Bi15	1,0107(6)	1,0109(3)	-0,2276(3)	0,070(4)	1
Bi16	1,6421(5)	0,7378(3)	-0,4246(3)	0,050(4)	1
Bi18	1,0505(7)	0,5120(4)	0,0252(3)	0,087(5)	1
Bi20	1,1078(7)	0,4155(5)	0,0393(3)	0,095(6)	1
Bi21	1,5961(5)	1,2531(4)	0,2191(3)	0,066(5)	1
Bi22	1,2604(6)	1,4205(3)	-0,2727(3)	0,065(4)	1
Bi23	1,0758(8)	0,4141(5)	-0,0528(3)	0,105(6)	1
Bi24	1,4287(8)	1,4604(3)	-0,2919(3)	0,099(6)	1
Bi25	1,3758(5)	0,8499(4)	-0,4854(3)	0,072(5)	1
Bi26	1,3285(5)	1,4001(4)	0,2419(3)	0,062(4)	1
Bi27	1,4874(6)	0,7990(3)	-0,3714(3)	0,063(4)	1
Bi28	1,1293(5)	1,3018(4)	-0,5094(3)	0,067(5)	1
Bi29	1,5614(5)	0,8996(4)	-0,4380(3)	0,066(5)	1
Bi30	0,8314(7)	0,4140(4)	0,0466(4)	0,100(6)	1
Bi31	1,0393(5)	1,1466(3)	-0,5325(3)	0,058(4)	1
Bi32	1,5545(7)	0,7589(4)	0,0620(3)	0,077(5)	1
Bi33	1,3371(7)	1,2582(4)	-0,2586(3)	0,085(5)	1
Bi34	1,1227(7)	0,8799(4)	-0,1965(4)	0,095(6)	1
Bi35	1,5392(8)	0,8135(4)	0,0127(4)	0,116(7)	1
Bi36	1,5925(6)	0,7465(4)	-0,4799(3)	0,067(4)	1
Bi37	0,8122(9)	0,9155(5)	-0,1437(4)	0,115(7)	1
Bi38	1,4656(7)	0,6994(4)	-0,4055(3)	0,100(6)	1
Bi39	1,6134(8)	0,8277(5)	0,1002(3)	0,099(6)	1
Bi40	0,9249(9)	0,3799(5)	-0,0647(3)	0,103(6)	1
Bi41	1,2930(5)	0,7523(4)	-0,4168(3)	0,069(5)	1
Bi42	1,3522(8)	1,3132(5)	-0,2093(3)	0,093(5)	1
Bi43	1,4108(7)	1,3630(4)	-0,3245(3)	0,068(4)	1
Bi44	0,9788(7)	1,3045(3)	-0,4472(3)	0,087(6)	1
Bi46	1,1136(6)	1,2433(4)	-0,4609(3)	0,072(5)	1
Bi47	0,9120(7)	0,8044(4)	0,2496(3)	0,080(5)	1
Bi48	1,5000(6)	1,4069(4)	0,2385(3)	0,083(5)	1
Bi49	1,4485(5)	0,6893(3)	-0,4717(3)	0,064(5)	1
Bi50	1,3146(7)	0,7541(5)	-0,4731(3)	0,095(6)	1
Bi52	1,1184(8)	0,3586(4)	-0,0084(3)	0,095(6)	1
Bi53	0,8441(7)	1,0119(4)	-0,2226(4)	0,097(6)	1
Bi54	1,3069(11)	0,9060(5)	0,0268(5)	0,200(12)	1
Bi55	1,0160(7)	1,0190(5)	-0,1692(3)	0,107(5)	1
Bi56	1,5453(7)	1,3453(4)	0,1968(3)	0,089(5)	1
Bi57	1,4028(6)	1,2990(4)	0,1747(3)	0,058(4)	1
Bi58	1,0811(5)	1,2426(4)	-0,5532(3)	0,070(5)	1
Bi59	1,5445(6)	0,8470(4)	-0,4888(3)	0,099(6)	1
Bi60	0,7662(8)	0,8585(4)	-0,1889(3)	0,089(5)	1
Bi61	1,5245(7)	1,3090(3)	-0,2117(3)	0,096(6)	1
Bi62	1,5040(8)	1,2538(4)	-0,2613(4)	0,109(6)	1
Bi63	1,2492(5)	1,2385(3)	0,2273(3)	0,052(4)	1
Bi64	0,7854(7)	0,9157(5)	-0,2359(3)	0,095(6)	1
Bi65	1,3884(6)	0,9066(4)	-0,4359(3)	0,084(5)	1
Bi66	1,2817(6)	0,9074(4)	0,0820(3)	0,089(5)	1
Bi67	1,4432(6)	1,1892(3)	0,2745(3)	0,068(5)	1
Bi68	0,9675(6)	0,7777(5)	0,3685(3)	0,073(5)	1
Bi69	1,5518(7)	1,3144(5)	-0,3034(3)	0,094(6)	1

7 Anhang

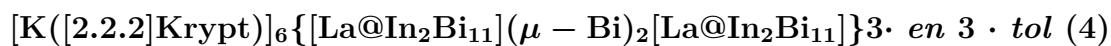
Bi70	1,0592(8)	0,9148(4)	-0,2436(4)	0,126(7)	1
Bi71	0,9653(8)	0,8793(4)	-0,1311(3)	0,096(5)	1
Bi72	1,2730(9)	1,3263(5)	-0,2969(3)	0,113(6)	1
Bi73	1,3362(7)	0,8161(5)	0,1056(4)	0,106(6)	1
Bi74	1,5837(9)	1,4051(5)	-0,2236(5)	0,158(10)	1
Bi75	1,1162(6)	0,7804(5)	0,3032(3)	0,079(5)	1
Bi76	1,4240(6)	1,1987(4)	0,2076(3)	0,094(6)	1
Bi77	1,6200(7)	0,8349(4)	-0,4003(3)	0,101(6)	1
Bi78	1,2990(5)	1,2470(4)	0,2825(3)	0,068(5)	1
Bi79	1,3832(7)	0,7539(4)	0,0638(3)	0,096(6)	1
Bi80	1,0456(7)	0,7466(5)	0,2536(4)	0,117(7)	1
Bi81	1,0586(6)	1,1481(4)	-0,4756(3)	0,077(5)	1
Bi83	1,3462(7)	0,8446(4)	-0,3938(4)	0,101(6)	1
Bi84	1,3093(8)	1,4114(4)	-0,2177(4)	0,113(7)	1
Bi85	0,7751(6)	1,2813(4)	-0,5009(3)	0,075(5)	1
Bi87	1,3470(6)	1,3472(4)	0,2914(3)	0,075(5)	1
Bi89	0,7581(5)	0,8011(3)	0,3122(3)	0,060(4)	1
Bi90	0,8494(5)	0,6473(3)	0,3346(3)	0,062(4)	1
Bi91	0,8972(11)	0,8624(5)	0,2964(4)	0,136(8)	1
Bi92	0,8494(6)	1,1784(3)	-0,5314(3)	0,090(5)	1
Bi93	0,8434(6)	1,2462(5)	-0,4518(4)	0,094(6)	1
Bi94	0,7774(6)	0,7432(4)	0,2636(3)	0,077(5)	1
Bi95	0,9711(8)	0,3565(4)	0,0526(3)	0,103(6)	1
Bi96	1,0192(7)	0,8488(4)	0,3299(3)	0,109(6)	1
Bi97	0,9214(5)	1,2769(5)	-0,5643(3)	0,079(5)	1
Bi98	1,0396(6)	0,6781(3)	0,3337(2)	0,083(4)	1
Bi99	0,8881(10)	0,7948(5)	-0,2029(4)	0,152(9)	1
Bi1A	0,8751(7)	0,5215(4)	-0,0277(3)	0,120(5)	1
Bi1B	1,0035(5)	0,6483(4)	0,2725(2)	0,052(4)	1
Bi1C	0,8078(6)	0,7418(4)	0,3556(3)	0,076(5)	1
Bi1D	1,2685(7)	1,3350(4)	0,2032(3)	0,089(6)	1
Bi1E	0,8344(7)	0,6481(4)	0,2785(3)	0,102(6)	1
Bi1F	1,5155(5)	1,3496(4)	0,2887(3)	0,069(5)	1
Bi1G	0,883(3)	0,3141(8)	-0,0251(8)	0,41(3)	1
Bi1H	1,5776(6)	1,2566(4)	0,2764(3)	0,070(4)	1
Bi1I	0,9943(9)	1,3627(4)	-0,4941(5)	0,174(10)	1
Bi1J	0,9185(8)	0,8554(5)	-0,2498(3)	0,103(6)	1
BiK	11,0005(10)	0,2943(5)	0,0051(5)	0,168(10)	1
Bi1L	1,002(3)	0,8103(6)	-0,1747(7)	0,41(3)	1
Bi1M	0,8696(6)	1,3476(4)	-0,5279(3)	0,092(5)	1
Bi14	0,8051(8)	0,4335(4)	-0,0470(3)	0,144(6)	1
Bi17	1,0865(9)	0,9356(5)	-0,1512(3)	0,145(6)	1
K1	1,411(3)	0,6639(14)	0,1957(10)	0,035(11)	1
K2	0,923(3)	1,2721(16)	-0,2014(11)	0,045(14)	1
K3	1,462(3)	1,1160(15)	-0,5224(10)	0,030(11)	1
K5	1,476(2)	1,1626(13)	-0,3935(9)	0,024(10)	1
K6	1,426(3)	0,9952(17)	-0,3010(11)	0,048(14)	1
K7	1,462(3)	0,4968(14)	0,1028(10)	0,039(12)	1
K8	0,966(3)	0,8818(15)	-0,4935(10)	0,034(12)	1
K9	1,424(2)	0,6147(13)	0,3234(9)	0,027(10)	1
K10	1,427(3)	1,0445(16)	-0,1758(11)	0,039(13)	1
K11	0,962(3)	0,7731(16)	0,0051(11)	0,046(14)	1
K12	0,924(3)	1,3808(15)	0,2963(11)	0,038(12)	1
K13	0,946(4)	1,028(3)	-0,0177(15)	0,11(3)	1
K14	1,418(5)	0,840(3)	-0,0969(18)	0,14(3)	1
K15	0,909(3)	0,4644(14)	0,1709(10)	0,032(11)	1
K16	1,459(3)	1,3220(17)	0,4045(12)	0,052(15)	1
K17	1,432(3)	0,8245(18)	-0,6009(12)	0,065(17)	1
K18	0,938(2)	0,6322(13)	0,4759(9)	0,027(10)	1
K19	1,464(5)	0,345(3)	-0,1004(17)	0,13(3)	1
K20	0,978(3)	0,9638(15)	-0,3660(10)	0,039(12)	1
K49	0,965(3)	0,6985(19)	0,1303(12)	0,066(17)	1
K54	0,913(4)	1,195(2)	-0,3238(13)	0,08(2)	1
K90	0,945(4)	1,530(2)	-0,1793(12)	0,08(2)	1
K77	1,615(3)	1,1965(18)	0,0595(12)	0,075(17)	1
K80	1,683(4)	0,998(2)	0,2244(14)	0,09(2)	1
K98	1,184(8)	1,170(5)	0,076(3)	0,25(6)	1
K760	1,454(3)	0,5461(16)	-0,0243(10)	0,044(13)	1
K73	1,271(3)	0,6943(17)	-0,2573(11)	0,069(16)	1
K75	1,623(7)	0,478(4)	-0,421(2)	0,25(5)	1
K92	1,181(4)	0,498(2)	-0,4218(14)	0,11(2)	1
K123	0,663(5)	0,666(3)	-0,2812(17)	0,15(3)	1
K4	0,947(2)	1,1302(13)	0,3262(9)	0,023(10)	1
K53	1,256(5)	0,973(3)	0,2310(15)	0,13(3)	1

Tabelle 7.6: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd14	0,022(8)	0,038(7)	0,080(16)	0,004(8)	0,007(9)	-0,025(6)
Nd17	0,054(11)	0,060(9)	0,18(2)	-0,011(11)	0,098(13)	-0,019(8)
Nd19	0,075(12)	0,043(7)	0,144(18)	0,070(9)	0,012(11)	-0,042(7)
Nd45	0,038(9)	0,024(6)	0,076(15)	0,001(7)	0,006(9)	-0,010(6)
Nd51	0,000(6)	0,045(7)	0,076(15)	0,016(8)	0,021(8)	-0,024(5)
Nd82	0,002(4)	0,000(3)	0,039(6)	0,050(4)	-0,048(4)	0,000(3)
Nd86	0,000(4)	0,015(4)	0,071(8)	-0,090(5)	0,007(4)	-0,002(3)
Nd88	0,000(6)	0,026(6)	0,078(15)	-0,006(7)	0,016(7)	-0,008(4)
Bi1	0,040(7)	0,031(5)	0,186(17)	-0,023(7)	0,019(9)	-0,010(5)
Bi2	0,044(7)	0,040(6)	0,121(14)	-0,004(7)	-0,005(8)	-0,024(5)
Bi3	0,065(9)	0,073(7)	0,088(13)	-0,021(7)	0,034(8)	-0,028(6)
Bi4	0,073(9)	0,040(6)	0,156(17)	0,015(8)	0,025(10)	-0,018(6)
Bi5	0,054(8)	0,079(8)	0,146(17)	-0,010(9)	0,022(9)	-0,036(7)
Bi6	0,059(8)	0,027(5)	0,176(17)	0,003(7)	0,024(9)	-0,006(5)
Bi7	0,102(11)	0,032(6)	0,157(17)	-0,022(8)	-0,028(11)	-0,014(6)
Bi8	0,004(5)	0,050(6)	0,115(13)	0,012(7)	0,008(6)	-0,011(4)
Bi9	0,052(8)	0,042(6)	0,189(18)	0,038(8)	0,060(10)	-0,018(5)
Bi10	0,060(8)	0,048(6)	0,101(13)	-0,015(7)	0,017(8)	-0,021(5)
Bi11	0,080(9)	0,037(6)	0,113(14)	0,013(7)	0,000(9)	-0,029(6)
Bi12	0,069(9)	0,049(7)	0,104(14)	0,029(7)	0,015(9)	-0,025(6)
Bi13	0,111(12)	0,042(7)	0,186(19)	0,017(9)	-0,037(12)	-0,028(7)
Bi15	0,059(8)	0,035(6)	0,116(14)	0,021(7)	0,016(8)	-0,012(5)
Bi16	0,013(5)	0,041(5)	0,097(12)	0,001(6)	-0,005(6)	-0,008(4)
Bi18	0,066(9)	0,068(8)	0,130(15)	-0,024(9)	0,063(9)	-0,029(6)
Bi20	0,060(9)	0,080(9)	0,145(17)	-0,027(10)	0,042(10)	-0,025(7)
Bi21	0,009(5)	0,056(6)	0,134(14)	-0,025(7)	0,013(7)	0,003(4)
Bi22	0,039(6)	0,035(5)	0,121(13)	0,011(6)	0,023(7)	0,000(4)
Bi23	0,084(11)	0,085(9)	0,147(17)	-0,033(10)	0,001(11)	-0,030(7)
Bi24	0,099(10)	0,022(5)	0,180(18)	0,032(8)	0,071(11)	-0,002(6)
Bi25	0,009(5)	0,089(7)	0,115(13)	0,018(7)	-0,047(7)	-0,023(5)
Bi26	0,016(6)	0,064(7)	0,106(13)	0,023(7)	-0,005(7)	-0,027(5)
Bi27	0,038(7)	0,039(6)	0,113(13)	0,010(7)	0,027(8)	-0,015(5)
Bi28	0,016(6)	0,061(7)	0,123(14)	0,021(7)	-0,020(7)	-0,025(5)
Bi29	0,010(5)	0,066(7)	0,124(14)	-0,015(8)	0,010(7)	-0,015(5)
Bi30	0,063(9)	0,061(7)	0,177(18)	-0,006(9)	0,048(10)	-0,031(6)
Bi31	0,008(5)	0,036(5)	0,130(13)	-0,015(6)	0,008(7)	-0,011(4)
Bi32	0,057(8)	0,042(6)	0,133(15)	0,005(7)	0,018(9)	-0,016(5)
Bi33	0,060(8)	0,038(6)	0,157(16)	0,004(8)	0,011(9)	-0,015(5)
Bi34	0,044(8)	0,067(8)	0,176(18)	0,027(9)	0,027(9)	-0,008(6)
Bi35	0,099(11)	0,039(7)	0,21(2)	0,012(9)	0,032(12)	-0,014(6)
Bi36	0,026(6)	0,065(7)	0,109(13)	0,002(8)	0,016(7)	-0,008(5)
Bi37	0,101(12)	0,066(8)	0,18(2)	0,019(10)	0,062(12)	-0,033(8)
Bi38	0,072(9)	0,069(7)	0,158(17)	0,024(9)	-0,067(10)	-0,041(6)
Bi39	0,060(9)	0,134(12)	0,105(15)	0,000(11)	0,023(9)	-0,046(8)
Bi40	0,117(12)	0,091(9)	0,100(15)	-0,003(9)	-0,028(11)	-0,057(8)
Bi41	0,007(5)	0,059(6)	0,140(15)	0,001(8)	0,005(7)	-0,025(4)
Bi42	0,086(10)	0,073(8)	0,121(15)	0,000(9)	0,050(10)	-0,011(7)
Bi43	0,085(9)	0,045(6)	0,073(12)	0,013(6)	0,000(8)	-0,012(6)
Bi44	0,055(8)	0,034(6)	0,172(17)	0,007(8)	-0,001(9)	0,015(5)
Bi46	0,028(6)	0,050(6)	0,138(15)	0,019(8)	0,020(8)	-0,001(5)
Bi47	0,047(8)	0,066(7)	0,126(15)	0,003(8)	-0,022(9)	-0,032(6)
Bi48	0,024(6)	0,056(7)	0,170(17)	0,015(9)	0,042(8)	-0,014(5)
Bi49	0,023(6)	0,050(6)	0,120(13)	-0,015(7)	-0,025(7)	-0,019(4)
Bi50	0,032(7)	0,117(10)	0,135(16)	0,006(10)	-0,019(9)	-0,041(7)
Bi52	0,081(10)	0,055(7)	0,148(17)	-0,006(8)	-0,005(10)	-0,022(6)
Bi53	0,055(8)	0,061(7)	0,177(18)	0,003(9)	0,033(10)	-0,012(6)
Bi54	0,135(15)	0,048(8)	0,41(4)	-0,008(13)	-0,083(19)	0,011(8)
Bi55	0,075(9)	0,120(9)	0,127(13)	0,004(9)	0,012(9)	-0,058(8)
Bi56	0,067(9)	0,055(7)	0,144(16)	-0,004(8)	-0,003(10)	-0,015(6)
Bi57	0,036(7)	0,048(6)	0,090(13)	0,010(7)	0,018(7)	-0,014(5)
Bi58	0,012(6)	0,073(7)	0,123(14)	0,003(8)	-0,010(7)	-0,018(5)
Bi59	0,025(7)	0,077(8)	0,193(19)	-0,006(10)	-0,037(9)	-0,020(6)
Bi60	0,087(10)	0,048(7)	0,132(16)	0,004(8)	0,058(10)	-0,029(6)
Bi61	0,069(8)	0,027(5)	0,194(18)	-0,009(7)	0,041(10)	-0,004(5)
Bi62	0,092(11)	0,061(8)	0,176(19)	-0,012(10)	0,051(11)	-0,030(7)
Bi63	0,016(5)	0,039(5)	0,101(12)	0,003(6)	-0,001(6)	-0,022(4)
Bi64	0,061(9)	0,085(9)	0,138(17)	-0,009(9)	-0,020(10)	-0,024(7)
Bi65	0,023(6)	0,085(9)	0,144(16)	-0,009(9)	-0,017(8)	-0,005(6)
Bi66	0,042(7)	0,050(6)	0,176(17)	-0,017(8)	0,023(9)	-0,010(5)
Bi67	0,026(6)	0,032(5)	0,147(15)	0,008(7)	-0,004(8)	-0,005(4)
Bi68	0,008(6)	0,115(10)	0,097(14)	-0,023(9)	0,008(7)	-0,024(6)
Bi69	0,049(8)	0,085(9)	0,151(18)	0,022(10)	0,050(10)	-0,017(7)
Bi70	0,089(11)	0,055(8)	0,24(2)	0,049(10)	0,063(12)	0,011(7)

7 Anhang

Bi71	0,116(12)	0,062(7)	0,112(15)	0,034(8)	0,029(10)	0,009(7)
Bi72	0,116(13)	0,085(10)	0,140(18)	0,039(10)	0,062(12)	-0,024(9)
Bi73	0,028(7)	0,092(9)	0,20(2)	-0,035(11)	0,072(10)	-0,028(6)
Bi74	0,096(13)	0,059(8)	0,32(3)	0,025(13)	-0,010(15)	-0,009(8)
Bi75	0,004(6)	0,111(10)	0,123(15)	0,003(9)	0,000(7)	-0,041(6)
Bi76	0,030(7)	0,063(7)	0,189(19)	-0,027(9)	-0,001(9)	-0,009(5)
Bi77	0,055(8)	0,089(9)	0,159(18)	-0,043(10)	-0,034(10)	-0,003(7)
Bi78	0,006(5)	0,089(8)	0,109(14)	-0,003(8)	0,011(7)	-0,030(5)
Bi79	0,059(9)	0,068(8)	0,159(17)	-0,005(9)	-0,029(10)	-0,018(6)
Bi80	0,039(8)	0,107(10)	0,21(2)	-0,042(12)	0,001(10)	-0,038(7)
Bi81	0,010(6)	0,074(8)	0,148(16)	0,015(9)	0,018(7)	-0,018(5)
Bi83	0,044(7)	0,036(6)	0,22(2)	-0,003(8)	0,010(10)	0,008(5)
Bi84	0,091(11)	0,058(8)	0,19(2)	0,002(10)	-0,017(12)	-0,010(7)
Bi85	0,012(6)	0,094(9)	0,119(14)	-0,012(9)	-0,003(7)	0,008(5)
Bi87	0,015(6)	0,096(9)	0,112(14)	0,008(8)	-0,016(7)	-0,017(5)
Bi89	0,014(5)	0,041(5)	0,125(13)	-0,019(7)	0,026(7)	-0,003(4)
Bi90	0,025(6)	0,018(4)	0,143(14)	0,013(6)	0,014(7)	0,006(4)
Bi91	0,155(16)	0,077(10)	0,18(2)	-0,034(11)	0,131(15)	-0,066(10)
Bi92	0,045(7)	0,051(5)	0,175(14)	0,011(7)	0,004(8)	-0,012(5)
Bi93	0,019(6)	0,085(9)	0,178(18)	0,017(10)	0,025(9)	-0,009(6)
Bi94	0,046(7)	0,062(7)	0,121(15)	-0,003(8)	-0,031(8)	-0,009(6)
Bi95	0,105(12)	0,046(7)	0,161(18)	0,000(9)	0,074(11)	-0,020(7)
Bi96	0,041(7)	0,093(8)	0,193(18)	-0,055(10)	-0,010(9)	-0,038(6)
Bi97	0,009(5)	0,131(10)	0,097(13)	0,004(9)	-0,024(7)	0,004(6)
Bi98	0,048(7)	0,060(6)	0,141(12)	-0,006(7)	-0,004(7)	-0,003(5)
Bi99	0,156(16)	0,078(9)	0,22(2)	0,031(11)	-0,100(15)	-0,037(9)
Bi1A	0,066(9)	0,087(8)	0,209(17)	0,009(9)	0,038(10)	-0,015(7)
Bi1B	0,010(5)	0,068(7)	0,078(11)	-0,016(7)	0,016(6)	-0,018(5)
Bi1C	0,031(6)	0,047(6)	0,151(16)	0,016(8)	0,016(8)	0,002(5)
Bi1D	0,059(8)	0,042(6)	0,166(17)	0,012(8)	-0,007(10)	-0,013(5)
Bi1E	0,033(7)	0,076(8)	0,195(19)	-0,006(10)	-0,038(9)	-0,031(6)
Bi1F	0,008(5)	0,083(8)	0,115(14)	-0,014(8)	-0,011(7)	-0,015(5)
Bi1G	0,58(7)	0,111(17)	0,55(6)	0,07(3)	0,34(5)	0,03(3)
Bi1H	0,014(6)	0,092(8)	0,104(13)	0,000(8)	0,004(7)	-0,010(5)
Bi1I	0,131(13)	0,045(7)	0,35(3)	0,040(11)	0,183(16)	0,059(8)
Bi1J	0,084(11)	0,085(9)	0,141(17)	0,000(10)	0,045(11)	-0,025(8)
Bi1K	10,104(13)	0,054(8)	0,35(3)	-0,039(13)	0,009(16)	-0,021(8)
Bi1L	0,77(7)	0,043(10)	0,44(5)	0,071(17)	0,39(5)	0,05(2)
Bi1M	0,020(6)	0,108(9)	0,148(15)	0,008(9)	-0,006(8)	0,008(6)
Bi14	0,113(12)	0,100(9)	0,223(19)	-0,005(10)	0,055(12)	-0,049(8)
Bi17	0,108(12)	0,117(10)	0,211(18)	-0,016(11)	0,045(12)	-0,036(9)



Verbindung 4 kristallisiert in Form schwarzer Blöcke.

Summenformel	$\text{C}_{135}\text{H}_{252}\text{Bi}_{24}\text{In}_4\text{K}_6\text{La}_2\text{N}_{18}\text{O}_{36}$
Molare Masse /g/mol	8690,9
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
Zelldimensionen a, b, c /Å	16,2136(5), 16,6979(4), 22,6341(7)
α, β, γ /°	97,963(2), 93,224(2), 113,428(2)
Zellvolumen V /Å ³	5526,47(61)
Formeleinheit pro Elementarzelle Z	1
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	2,61
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹	19,978
Messtemperatur /K	100
Messbereich θ /°	1,50-28,56
Gemessene Reflexe	56904
R_{int}	0,0635
Unabhängige Reflexe	29099
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	19002
Anzahl der verfeinerten Parameter	935
Maximale Restelektronendichte /e·Å ³	2,86/−2,78
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe	0,0553; 0,1257
GooF	0,9730
Absorptionskorrektur	Gaussian
min/max	0,1088/0,4404

Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen, alle übrigen Atome wurden anisotrop verfeinert.

Tabelle 7.7: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$	Besetzungsfaktor
O14	0,2799(6)	0,1795(5)	0,1890(4)	0,039(2)	1
O8	0,4323(6)	0,9078(5)	0,0875(4)	0,039(2)	1
O9	0,7408(6)	1,1074(6)	0,0788(5)	0,048(3)	1
O17	0,4478(6)	0,4328(6)	0,0879(4)	0,041(2)	1
O18	0,3057(6)	0,2710(6)	0,0304(4)	0,043(2)	1
O13	0,4515(6)	0,3182(6)	0,2312(4)	0,041(2)	1
O11	0,6595(7)	1,1901(7)	0,2390(5)	0,052(3)	1
O12	0,5740(7)	1,0158(7)	0,2652(5)	0,051(2)	1
O10	0,7160(6)	0,9566(7)	0,1287(5)	0,049(2)	1
O7	0,4680(6)	1,0882(6)	0,0852(4)	0,041(2)	1
N5	0,4776(7)	0,4991(7)	0,2171(5)	0,037(2)	1
O15	0,2875(6)	0,4625(6)	0,2425(4)	0,042(2)	1
O16	0,1297(7)	0,3027(7)	0,1927(5)	0,054(3)	1
O3	0,9372(7)	0,8776(7)	0,5224(5)	0,053(3)	1
O5	0,9587(7)	0,8745(6)	0,7107(5)	0,053(3)	1
O4	1,0341(7)	0,7718(7)	0,5007(5)	0,052(3)	1
N6	0,1474(7)	0,1874(6)	0,0943(5)	0,037(2)	1
O2	0,8633(9)	0,5708(7)	0,5954(5)	0,062(3)	1
O6	1,0908(8)	0,8070(7)	0,6885(5)	0,059(3)	1
N4	0,5434(8)	0,8608(7)	0,1743(7)	0,050(3)	1
O1	0,7442(8)	0,6550(7)	0,5894(5)	0,062(3)	1
C54	0,1596(9)	0,1564(8)	0,0347(7)	0,043(3)	1
H54A	0,1007	0,1212	0,0118	0,051	1
H54B	0,1914	0,1182	0,0367	0,051	1
C21	0,3929(9)	1,0143(8)	0,0490(6)	0,040(3)	1
H21A	0,4116	0,9977	0,0109	0,048	1
H21B	0,3436	1,0316	0,0407	0,048	1
N3	0,6488(7)	1,2255(7)	0,1172(6)	0,042(3)	1
C22	0,3620(8)	0,9390(9)	0,0799(7)	0,045(3)	1
H22A	0,3462	0,9562	0,1189	0,054	1
H22B	0,3084	0,8918	0,0568	0,054	1
C31	0,7017(10)	1,2906(8)	0,1689(7)	0,045(3)	1
H31A	0,7070	1,3486	0,1623	0,054	1
H31B	0,7622	1,2921	0,1727	0,054	1
N2	1,0585(10)	0,6638(8)	0,5860(6)	0,053(3)	1
C49	0,5175(10)	0,5500(9)	0,1708(7)	0,048(4)	1
H49A	0,5749	0,5978	0,1884	0,057	1
H49B	0,4780	0,5767	0,1576	0,057	1
C51	0,4526(10)	0,3844(9)	0,0337(7)	0,045(3)	1
H51A	0,4765	0,3417	0,0417	0,054	1
H51B	0,4931	0,4241	0,0103	0,054	1
C52	0,3598(10)	0,3369(8)	-0,0014(7)	0,044(3)	1
H52A	0,3328	0,3785	-0,0058	0,053	1
H52B	0,3640	0,3095	-0,0412	0,053	1
C53	0,2122(9)	0,2307(9)	0,0021(7)	0,045(3)	1
H53A	0,2095	0,2075	-0,0400	0,054	1
H53B	0,1866	0,2745	0,0049	0,054	1
C27	0,8102(9)	1,0745(11)	0,0843(7)	0,049(4)	1
H27A	0,8493	1,1039	0,1219	0,058	1
H27B	0,8470	1,0881	0,0517	0,058	1
C48	0,0722(9)	0,2174(9)	0,0945(7)	0,045(3)	1
H48A	0,0557	0,2229	0,0539	0,054	1
H48B	0,0198	0,1725	0,1069	0,054	1
C44	0,3579(9)	0,5500(8)	0,2423(7)	0,046(3)	1
H44A	0,3473	0,5942	0,2696	0,056	1
H44B	0,3570	0,5644	0,2022	0,056	1
C37	0,5448(9)	0,4741(9)	0,2478(7)	0,048(4)	1
H37A	0,5838	0,5236	0,2785	0,058	1
H37B	0,5824	0,4626	0,2189	0,058	1
C32	0,6624(10)	1,2734(9)	0,2271(8)	0,051(4)	1
H32A	0,6995	1,3207	0,2598	0,062	1
H32B	0,6018	1,2717	0,2241	0,062	1
C43	0,4471(9)	0,5503(9)	0,2615(7)	0,047(3)	1
H43A	0,4920	0,6111	0,2700	0,057	1
H43B	0,4436	0,5266	0,2985	0,057	1
C42	0,1326(8)	0,1231(8)	0,1346(7)	0,042(3)	1
H42A	0,0819	0,0685	0,1163	0,050	1
H42B	0,1159	0,1457	0,1717	0,050	1
C45	0,1991(9)	0,4623(9)	0,2338(8)	0,051(4)	1
H45A	0,1893	0,4775	0,1949	0,061	1
H45B	0,1933	0,5054	0,2647	0,061	1

C39	0,4157(10)	0,2400(9)	0,2566(7)	0,050(4)	1
H39A	0,3812	0,2482	0,2888	0,060	1
H39B	0,4647	0,2272	0,2732	0,060	1
C26	0,7794(9)	1,1995(9)	0,0767(9)	0,057(4)	1
H26A	0,8175	1,2104	0,0446	0,069	1
H26B	0,8169	1,2320	0,1143	0,069	1
C41	0,2131(9)	0,1024(8)	0,1495(7)	0,046(3)	1
H41A	0,1952	0,0511	0,1693	0,055	1
H41B	0,2378	0,0896	0,1131	0,055	1
N1	0,8126(10)	0,8512(9)	0,6149(7)	0,057(3)	1
C20	0,4990(11)	1,1637(9)	0,0557(8)	0,052(4)	1
H20A	0,4489	1,1783	0,0441	0,063	1
H20B	0,5248	1,1510	0,0198	0,063	1
C30	0,6226(10)	0,8383(11)	0,1737(9)	0,060(5)	1
H30A	0,6628	0,8690	0,2106	0,073	1
H30B	0,6020	0,7752	0,1736	0,073	1
C23	0,3963(10)	0,8269(9)	0,1120(8)	0,057(4)	1
H23A	0,3496	0,7805	0,0829	0,068	1
H23B	0,3694	0,8364	0,1480	0,068	1
C19	0,5691(10)	1,2395(9)	0,0987(8)	0,055(4)	1
H19A	0,5879	1,2920	0,0801	0,066	1
H19B	0,5419	1,2510	0,1342	0,066	1
C29	0,6739(12)	0,8596(10)	0,1237(9)	0,061(4)	1
H29A	0,6343	0,8329	0,0861	0,073	1
H29B	0,7203	0,8367	0,1244	0,073	1
C40	0,3555(9)	0,1642(9)	0,2085(8)	0,049(4)	1
H40A	0,3888	0,1590	0,1750	0,059	1
H40B	0,3357	0,1093	0,2242	0,059	1
C38	0,5010(10)	0,3929(9)	0,2768(7)	0,047(3)	1
H38A	0,5473	0,3825	0,2994	0,057	1
H38B	0,4607	0,4024	0,3043	0,057	1
C50	0,5335(9)	0,4969(9)	0,1166(7)	0,046(3)	1
H50A	0,5641	0,5355	0,0891	0,055	1
H50B	0,5710	0,4676	0,1288	0,055	1
C8	0,8523(12)	0,8906(11)	0,5167(9)	0,063(5)	1
H8A	0,8026	0,8358	0,4974	0,076	1
H8B	0,8582	0,9357	0,4924	0,076	1
C47	0,0955(12)	0,3025(10)	0,1345(8)	0,056(4)	1
H47A	0,1403	0,3495	0,1180	0,067	1
H47B	0,0418	0,3147	0,1363	0,067	1
C24	0,4710(11)	0,7992(9)	0,1266(8)	0,056(4)	1
H24A	0,4449	0,7417	0,1387	0,067	1
H24B	0,4983	0,7922	0,0903	0,067	1
C28	0,7701(9)	0,9781(10)	0,0828(7)	0,047(3)	1
H28A	0,7340	0,9484	0,0443	0,057	1
H28B	0,8180	0,9576	0,0872	0,057	1
C14	0,9192(11)	0,9370(10)	0,7074(9)	0,060(4)	1
H14A	0,9532	0,9802	0,6835	0,071	1
H14B	0,9223	0,9683	0,7474	0,071	1
C15	1,0471(12)	0,9139(10)	0,7424(8)	0,058(4)	1
H15A	1,0457	0,9426	0,7824	0,070	1
H15B	1,0868	0,9587	0,7217	0,070	1
C10	1,0537(12)	0,8499(12)	0,4749(7)	0,056(4)	1
H10A	1,0754	0,8432	0,4363	0,067	1
H10B	1,0997	0,9010	0,5012	0,067	1
C16	1,0830(11)	0,8441(10)	0,7468(6)	0,050(4)	1
H16A	1,1417	0,8704	0,7709	0,060	1
H16B	1,0421	0,7981	0,7661	0,060	1
C46	0,1307(10)	0,3704(10)	0,2369(9)	0,057(4)	1
H46A	0,1425	0,3567	0,2760	0,068	1
H46B	0,0709	0,3706	0,2342	0,068	1
C9	0,9665(10)	0,8611(11)	0,4677(7)	0,050(4)	1
H9A	0,9750	0,9099	0,4464	0,060	1
H9B	0,9204	0,8077	0,4436	0,060	1
C33	0,6275(12)	1,1723(11)	0,2935(7)	0,054(4)	1
H33A	0,5643	1,1630	0,2912	0,065	1
H33B	0,6615	1,2226	0,3251	0,065	1
C34	0,6371(12)	1,0914(11)	0,3082(8)	0,061(4)	1
H34A	0,6986	1,0971	0,3055	0,073	1
H34B	0,6233	1,0839	0,3488	0,073	1
C25	0,7076(12)	1,2306(10)	0,0664(8)	0,059(4)	1
H25A	0,6690	1,1955	0,0297	0,070	1
H25B	0,7354	1,2916	0,0603	0,070	1
C7	0,8340(15)	0,9191(13)	0,5788(9)	0,069(5)	1
H7A	0,8869	0,9704	0,5988	0,082	1
H7B	0,7839	0,9367	0,5754	0,082	1
C5	0,9143(13)	0,5274(11)	0,5692(8)	0,065(5)	1
H5A	0,9106	0,5276	0,5264	0,078	1
H5B	0,8890	0,4661	0,5751	0,078	1
C36	0,5108(11)	0,8592(11)	0,2336(9)	0,066(5)	1

H36A	0,5043	0,8041	0,2464	0,080	1
H36B	0,4514	0,8603	0,2300	0,080	1
C18	1,1431(14)	0,7103(14)	0,6307(8)	0,070(5)	1
H18A	1,1728	0,6706	0,6342	0,084	1
H18B	1,1848	0,7618	0,6164	0,084	1
C12	1,0842(13)	0,6623(12)	0,5243(8)	0,062(4)	1
H12A	1,0335	0,6178	0,4969	0,074	1
H12B	1,1344	0,6448	0,5227	0,074	1
C2	0,6974(11)	0,6998(12)	0,6190(8)	0,065(5)	1
H2A	0,7151	0,7109	0,6620	0,078	1
H2B	0,6328	0,6633	0,6111	0,078	1
C13	0,8255(11)	0,8922(11)	0,6805(8)	0,060(4)	1
H13A	0,7980	0,9344	0,6845	0,072	1
H13B	0,7936	0,8459	0,7029	0,072	1
C11	1,1111(12)	0,7506(13)	0,5029(7)	0,060(4)	1
H11A	1,1606	0,7965	0,5304	0,072	1
H11B	1,1308	0,7465	0,4634	0,072	1
C17	1,1216(12)	0,7376(12)	0,6888(8)	0,057(4)	1
H17A	1,0749	0,6871	0,7009	0,069	1
H17B	1,1749	0,7581	0,7180	0,069	1
C3	0,7182(13)	0,5681(11)	0,6057(10)	0,071(5)	1
H3A	0,6538	0,5333	0,5944	0,085	1
H3B	0,7314	0,5736	0,6488	0,085	1
C1	0,7175(12)	0,7867(12)	0,5977(9)	0,064(5)	1
H1A	0,7041	0,7755	0,5543	0,077	1
H1B	0,6780	0,8125	0,6144	0,077	1
C4	0,7707(12)	0,5236(9)	0,5733(8)	0,064(5)	1
H4A	0,7500	0,4628	0,5798	0,076	1
H4B	0,7618	0,5230	0,5305	0,076	1
C6	1,0109(12)	0,5711(11)	0,5960(9)	0,063(5)	1
H6A	1,0138	0,5710	0,6390	0,076	1
H6B	1,0425	0,5364	0,5791	0,076	1
C35	0,5718(12)	0,9347(11)	0,2804(9)	0,065(5)	1
H35A	0,5501	0,9273	0,3192	0,078	1
H35B	0,6324	0,9362	0,2831	0,078	1
C301	0,7268(17)	0,8243(12)	0,3519(10)	0,136(11)	1
C302	0,6588(14)	0,8166(13)	0,3883(12)	0,164(14)	1
H302	0,6146	0,7610	0,3904	0,197	1
C303	0,6569(14)	0,8921(18)	0,4218(10)	0,166(15)	1
H303	0,6114	0,8870	0,4462	0,199	1
C304	0,7230(16)	0,9753(14)	0,4187(10)	0,132(11)	1
H304	0,7217	1,0258	0,4411	0,158	1
C305	0,7910(13)	0,9829(11)	0,3823(10)	0,123(10)	1
H305	0,8352	1,0386	0,3802	0,147	1
C306	0,7929(13)	0,9074(15)	0,3488(9)	0,118(9)	1
H306	0,8384	0,9125	0,3244	0,141	1
C400	0,635(4)	0,058(4)	0,607(3)	0,119(19)	0,50
H40Z	0,6024	0,0661	0,5728	0,143	1
H40D	0,6278	0,0939	0,6422	0,143	1
N401	0,596(3)	-0,043(3)	0,664(2)	0,097(12)	0,50
C401	0,592(4)	-0,030(4)	0,614(3)	0,109(17)	0,50
H40E	0,5282	-0,0514	0,5977	0,131	1
H40F	0,6175	-0,0644	0,5893	0,131	1
N201	0,870(2)	0,593(2)	0,4250(14)	0,149(10)	1
C201	0,778(2)	0,605(2)	0,4277(17)	0,145(12)	1
H20Y	0,7752	0,6459	0,4015	0,174	1
H20D	0,7738	0,6294	0,4684	0,174	1
C200	0,695(3)	0,507(3)	0,4056(19)	0,153(13)	1
N200	0,714(3)	0,445(3)	0,365(2)	0,099(12)	0,50
N202	0,618(5)	0,539(5)	0,427(4)	0,20(3)	0,50
C300	0,723(4)	0,745(3)	0,313(3)	0,28(3)	1
H30Y	0,7058	0,6962	0,3352	0,419	1
H30D	0,7821	0,7556	0,3010	0,419	1
H30E	0,6801	0,7296	0,2785	0,419	1
N400	0,710(3)	0,086(3)	0,601(2)	0,105(13)	0,50
C106	0,643(2)	0,265(2)	0,4867(15)	0,108(16)	0,50
H101	0,6684	0,2467	0,4541	0,129	0,50
C101	0,582(2)	0,302(2)	0,4779(14)	0,092(14)	0,50
C102	0,544(2)	0,329(2)	0,5265(19)	0,15(3)	0,50
H107	0,5031	0,3536	0,5206	0,179	0,50
C103	0,568(3)	0,318(3)	0,5839(16)	0,13(2)	0,50
H103	0,5435	0,3360	0,6164	0,158	0,50
C104	0,630(3)	0,281(3)	0,5926(14)	0,120(19)	0,50
H106	0,6463	0,2737	0,6310	0,144	0,50
C105	0,668(2)	0,254(2)	0,5440(18)	0,114(18)	0,50
H105	0,7087	0,2291	0,5499	0,137	0,50
C100	0,558(5)	0,315(5)	0,421(2)	0,30(7)	0,50
H10V	0,5884	0,2937	0,3919	0,450	0,25
H10D	0,5748	0,3775	0,4215	0,450	0,25

H10E	0,4934	0,2840	0,4101	0,450	0,25
H10F	0,5160	0,3431	0,4237	0,450	0,25
H10G	0,5296	0,2593	0,3942	0,450	0,25
H10W	0,6110	0,3528	0,4056	0,450	0,25
Bi10	0,95681(3)	0,32158(3)	0,97084(2)	0,03177(10)	1
Bi11	1,04570(3)	0,54401(3)	0,87876(2)	0,03304(11)	1
Bi6	0,77365(3)	0,28970(3)	0,77984(2)	0,03235(10)	1
Bi5	0,90001(3)	0,34669(3)	0,68725(2)	0,03665(11)	1
Bi7	0,92041(3)	0,14445(3)	0,89905(2)	0,03647(11)	1
Bi8	1,21550(3)	0,35677(3)	0,86266(2)	0,03920(12)	1
Bi2	0,80837(3)	0,12592(3)	0,78003(2)	0,03519(11)	1
Bi3	1,08162(3)	0,16648(3)	0,83024(3)	0,04101(12)	1
Bi4	1,17721(3)	0,39010(4)	0,74061(3)	0,04766(14)	1
Bi12	1,27041(3)	0,53954(3)	1,05142(2)	0,03413(11)	1
Bi9	1,07095(3)	0,50407(3)	0,74913(2)	0,04021(12)	1
Bi1	0,98802(4)	0,19903(3)	0,70607(2)	0,04165(12)	1
La13	0,99476(4)	0,32561(4)	0,82400(3)	0,02788(14)	1
In2	11,13847(5)	0,45427(5)	0,94882(4)	0,03189(18)	1
In1	10,86254(5)	0,40818(5)	0,89999(4)	0,03174(18)	1
K2	0,59626(17)	1,04322(17)	0,14508(13)	0,0353(6)	1
K3	0,31384(17)	0,34237(17)	0,15433(14)	0,0365(6)	1
K1	0,9357(2)	0,75798(19)	0,60082(14)	0,0447(7)	1

Tabelle 7.8: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O14	0,037(4)	0,025(4)	0,052(6)	0,004(4)	0,007(4)	0,011(3)
O8	0,029(4)	0,029(4)	0,053(6)	0,010(4)	0,005(4)	0,005(3)
O9	0,027(4)	0,037(5)	0,072(7)	0,006(5)	0,016(4)	0,004(4)
O17	0,032(4)	0,042(5)	0,046(5)	0,006(4)	0,011(4)	0,011(4)
O18	0,042(5)	0,031(4)	0,050(6)	0,009(4)	0,000(4)	0,009(4)
O13	0,037(5)	0,036(4)	0,052(6)	0,010(4)	0,005(4)	0,016(4)
O11	0,057(6)	0,044(5)	0,058(7)	-0,002(5)	0,003(5)	0,028(5)
O12	0,057(6)	0,050(6)	0,052(6)	0,014(5)	0,006(5)	0,026(5)
O10	0,038(5)	0,050(6)	0,062(7)	0,008(5)	0,006(5)	0,022(4)
O7	0,042(5)	0,031(4)	0,048(6)	-0,002(4)	-0,001(4)	0,017(4)
N5	0,034(5)	0,035(5)	0,043(6)	0,013(5)	0,002(5)	0,013(4)
O15	0,048(5)	0,036(5)	0,049(6)	0,009(4)	0,015(4)	0,021(4)
O16	0,046(5)	0,051(6)	0,069(8)	-0,004(5)	0,003(5)	0,029(5)
O3	0,060(6)	0,046(5)	0,057(7)	0,020(5)	0,012(5)	0,023(5)
O5	0,054(6)	0,031(5)	0,063(7)	-0,004(4)	0,013(5)	0,011(4)
O4	0,061(6)	0,056(6)	0,044(6)	0,010(5)	0,016(5)	0,027(5)
N6	0,035(5)	0,026(5)	0,052(7)	0,006(5)	-0,001(5)	0,017(4)
O2	0,091(9)	0,039(5)	0,052(7)	0,000(5)	0,014(6)	0,023(6)
O6	0,075(7)	0,052(6)	0,047(6)	0,006(5)	0,005(5)	0,023(6)
N4	0,037(6)	0,031(5)	0,074(9)	0,011(6)	-0,004(6)	0,005(5)
O1	0,067(7)	0,046(6)	0,063(7)	0,013(5)	0,012(6)	0,012(5)
C54	0,040(7)	0,027(6)	0,052(8)	0,006(6)	-0,002(6)	0,005(5)
C21	0,044(7)	0,038(7)	0,045(8)	0,000(6)	0,002(6)	0,025(6)
N3	0,038(6)	0,026(5)	0,063(8)	0,011(5)	0,008(5)	0,011(4)
C22	0,027(6)	0,041(7)	0,063(9)	0,005(7)	0,006(6)	0,012(5)
C31	0,053(8)	0,025(6)	0,054(9)	-0,002(6)	0,011(7)	0,015(6)
N2	0,074(9)	0,048(7)	0,044(7)	0,003(6)	-0,003(6)	0,034(7)
C49	0,039(7)	0,033(6)	0,068(10)	0,009(7)	0,007(7)	0,010(6)
C51	0,057(8)	0,032(6)	0,056(9)	0,013(6)	0,012(7)	0,026(6)
C52	0,068(9)	0,026(6)	0,044(8)	0,000(5)	0,011(7)	0,027(6)
C53	0,044(7)	0,037(7)	0,049(8)	-0,001(6)	-0,003(6)	0,017(6)
C27	0,029(6)	0,077(10)	0,045(8)	0,005(7)	0,008(6)	0,027(7)
C48	0,028(6)	0,043(7)	0,063(10)	0,015(7)	0,002(6)	0,012(5)
C44	0,049(8)	0,030(6)	0,060(9)	-0,005(6)	0,002(7)	0,021(6)
C37	0,031(6)	0,038(7)	0,063(10)	0,004(6)	0,006(6)	0,003(5)
C32	0,048(8)	0,033(7)	0,071(11)	-0,010(7)	-0,007(7)	0,023(6)
C43	0,040(7)	0,036(7)	0,055(9)	0,007(6)	-0,005(6)	0,006(6)
C42	0,029(6)	0,025(6)	0,063(9)	0,008(6)	-0,002(6)	0,004(5)
C45	0,046(7)	0,040(7)	0,069(10)	-0,007(7)	0,020(7)	0,024(6)

7 Anhang

C39	0,046(8)	0,043(7)	0,059(10)	0,012(7)	0,005(7)	0,016(6)
C26	0,035(7)	0,030(7)	0,091(13)	0,010(7)	0,022(8)	-0,005(6)
C41	0,046(7)	0,022(5)	0,065(10)	0,006(6)	0,000(7)	0,010(5)
N1	0,066(8)	0,048(7)	0,059(9)	-0,004(6)	0,009(7)	0,029(6)
C20	0,057(9)	0,039(7)	0,066(10)	0,020(7)	0,002(8)	0,022(7)
C30	0,043(8)	0,047(8)	0,096(14)	0,011(9)	-0,014(8)	0,026(7)
C23	0,044(8)	0,033(7)	0,080(12)	0,027(7)	-0,008(8)	-0,002(6)
C19	0,051(8)	0,031(7)	0,079(12)	0,008(7)	-0,015(8)	0,016(6)
C29	0,060(9)	0,042(8)	0,091(13)	0,024(8)	0,015(9)	0,028(7)
C40	0,039(7)	0,037(7)	0,074(11)	0,021(7)	0,010(7)	0,014(6)
C38	0,045(7)	0,045(7)	0,048(8)	0,011(6)	-0,007(6)	0,015(6)
C50	0,040(7)	0,038(7)	0,044(8)	0,007(6)	-0,003(6)	0,001(6)
C8	0,069(10)	0,043(8)	0,091(14)	0,025(9)	0,008(9)	0,033(8)
C47	0,072(10)	0,052(9)	0,073(11)	0,015(8)	0,028(9)	0,052(8)
C24	0,055(9)	0,025(6)	0,079(12)	0,006(7)	-0,017(8)	0,010(6)
C28	0,029(6)	0,060(9)	0,051(9)	0,006(7)	0,003(6)	0,018(6)
C14	0,059(9)	0,036(7)	0,071(11)	0,001(7)	0,005(8)	0,011(7)
C15	0,067(10)	0,043(8)	0,051(9)	-0,005(7)	0,009(8)	0,013(7)
C10	0,066(10)	0,075(11)	0,030(7)	0,016(7)	0,014(7)	0,029(9)
C16	0,056(9)	0,056(9)	0,033(7)	-0,007(6)	0,001(6)	0,024(7)
C46	0,043(8)	0,049(8)	0,082(12)	0,003(8)	0,010(8)	0,025(7)
C9	0,053(8)	0,057(9)	0,046(9)	0,016(7)	0,011(7)	0,026(7)
C33	0,064(10)	0,065(10)	0,042(8)	0,001(7)	-0,002(7)	0,038(8)
C34	0,068(11)	0,064(10)	0,052(10)	0,019(8)	0,002(8)	0,026(9)
C25	0,069(10)	0,033(7)	0,066(11)	0,014(7)	0,023(9)	0,010(7)
C7	0,090(13)	0,076(12)	0,065(12)	0,028(10)	0,024(10)	0,054(11)
C5	0,095(14)	0,040(8)	0,054(10)	0,005(7)	0,005(9)	0,024(9)
C36	0,045(8)	0,049(9)	0,097(15)	0,030(9)	0,005(9)	0,006(7)
C18	0,084(13)	0,083(13)	0,059(11)	-0,003(9)	-0,001(9)	0,058(11)
C12	0,082(12)	0,068(11)	0,045(9)	0,006(8)	0,011(8)	0,043(10)
C2	0,050(9)	0,069(11)	0,045(9)	0,001(8)	0,018(7)	-0,005(8)
C13	0,065(10)	0,053(9)	0,067(11)	0,004(8)	0,025(9)	0,029(8)
C11	0,070(10)	0,085(12)	0,038(8)	0,006(8)	0,016(7)	0,046(10)
C17	0,068(10)	0,066(10)	0,049(9)	0,001(8)	-0,002(8)	0,042(9)
C3	0,068(11)	0,047(9)	0,079(13)	0,013(9)	0,007(10)	0,003(8)
C1	0,061(10)	0,064(10)	0,068(12)	0,018(9)	0,014(9)	0,024(8)
C4	0,074(11)	0,027(7)	0,066(11)	0,004(7)	0,001(9)	-0,002(7)
C6	0,073(11)	0,058(10)	0,071(12)	0,001(9)	0,005(9)	0,043(9)
C35	0,064(10)	0,057(9)	0,075(12)	0,040(9)	0,017(9)	0,017(8)
Bi10	0,0320(2)	0,0261(2)	0,0356(2)	0,00398(17)	0,00773(18)	0,01027(17)
Bi11	0,0317(2)	0,02168(19)	0,0414(3)	0,00235(17)	0,00522(18)	0,00742(16)
Bi6	0,0281(2)	0,0258(2)	0,0414(3)	0,00234(17)	0,00386(18)	0,01046(16)
Bi5	0,0389(2)	0,0341(2)	0,0349(2)	0,00338(19)	0,00456(19)	0,01368(19)
Bi7	0,0387(2)	0,02209(19)	0,0449(3)	0,00341(18)	0,0007(2)	0,01002(17)
Bi8	0,0276(2)	0,0424(3)	0,0451(3)	-0,0033(2)	0,00474(19)	0,01521(19)
Bi2	0,0339(2)	0,02239(19)	0,0442(3)	-0,00071(18)	0,00105(19)	0,00893(17)
Bi3	0,0404(2)	0,0350(2)	0,0491(3)	-0,0080(2)	-0,0032(2)	0,0231(2)
Bi4	0,0336(2)	0,0601(3)	0,0439(3)	0,0031(2)	0,0141(2)	0,0143(2)
Bi12	0,02427(19)	0,0319(2)	0,0433(3)	-0,00371(19)	0,00217(18)	0,01214(17)
Bi9	0,0395(2)	0,0337(2)	0,0397(3)	0,0092(2)	0,0082(2)	0,00580(19)
Bi1	0,0467(3)	0,0396(3)	0,0381(3)	-0,0060(2)	0,0048(2)	0,0213(2)
La13	0,0253(3)	0,0229(3)	0,0332(3)	0,0001(2)	0,0056(2)	0,0089(2)
In2	0,0283(4)	0,0262(4)	0,0373(5)	-0,0007(3)	0,0033(3)	0,0093(3)
In1	0,0293(4)	0,0254(4)	0,0403(5)	0,0008(3)	0,0079(3)	0,0122(3)
K2	0,0276(11)	0,0292(12)	0,0472(16)	0,0057(11)	0,0071(11)	0,0098(10)
K3	0,0293(12)	0,0282(12)	0,0498(16)	0,0035(11)	0,0063(11)	0,0104(10)
K1	0,0593(18)	0,0336(13)	0,0393(16)	0,0043(12)	0,0081(13)	0,0173(13)

[K([2.2.2]Krypt)]₆{[Ce@In₂Bi₁₁](μ – Bi)₂[Ce@In₂Bi₁₁]}11·en (5a)

Verbindung **5a** kristallisiert in Form schwarzer Blöcke.

Summenformel	C ₁₃₀ H ₂₄₄ Bi ₂₄ Ce ₂ In ₄ K ₆ N _{31,66} O ₃₆
Molare Masse /g/mol	8816,54
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å	16,3394(7), 18,7896(8), 21,2667(8)
α , β , γ /°	73,552(3), 78,357(3), 65,092(3)
Zellvolumen <i>V</i> /Å ³	5653,8(4)
Formeleinheit pro Elementarzelle <i>Z</i>	1
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	2,589
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹	19,556
Messtemperatur /K	100
Messbereich θ /°	1,38-26,82
Gemessene Reflexe	73686
<i>R</i> _{int}	0,2064
Unabhängige Reflexe	23928
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)	12216
Anzahl der verfeinerten Parameter	901
Maximale Restelektronendichte /e·Å ³	2,81/−4,43
<i>R</i> ₁ für <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>); ωR_2 für alle Reflexe	0,0990; 0,2801
GooF	1,000

Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt, da diese keine Verbesserung brachte. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen, alle übrigen Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Qualität des Datensatzes ist nur mäßig, sodass die Messung wiederholt werden sollte.

Tabelle 7.9: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$	Besetzungsfaktor
Bi1	0,84339(9)	0,10882(8)	0,43240(5)	0,0491(3)	1
Bi9	1,11811(10)	0,16572(9)	0,17748(5)	0,0539(3)	1
Bi6	1,00511(10)	0,06604(8)	0,21976(5)	0,0530(3)	1
Bi12	0,93341(9)	0,16809(8)	0,61701(5)	0,0477(3)	1
Bi5	1,20049(10)	0,15478(8)	0,29841(6)	0,0532(3)	1
Bi8	1,08132(11)	0,32633(9)	0,29971(6)	0,0587(4)	1
Bi2	1,12987(9)	0,05643(8)	0,41540(5)	0,0486(3)	1
Bi10	0,83731(10)	0,21792(9)	0,19872(6)	0,0568(4)	1
Bi3	0,73425(10)	0,24675(9)	0,33152(6)	0,0548(3)	1
Bi4	0,93274(10)	0,33455(9)	0,40966(6)	0,0570(3)	1
Bi7	0,78824(10)	0,38545(9)	0,31936(6)	0,0589(4)	1
Bi11	0,94435(11)	0,33483(9)	0,18657(6)	0,0591(4)	1
Ce13	0,96761(13)	0,20072(12)	0,31571(8)	0,0467(4)	1
In1	0,95998(17)	0,16576(15)	0,48122(10)	0,0505(6)	1
In2	1,01309(17)	0,00094(15)	0,36475(10)	0,0504(6)	1
K2	0,3784(5)	0,1238(5)	0,6205(3)	0,0531(17)	1
K3	0,9048(5)	0,7581(4)	0,1278(3)	0,0501(16)	1
K1	0,6853(6)	0,2820(5)	0,6963(3)	0,061(2)	1
O10	0,2545(17)	0,2070(17)	0,5249(11)	0,074(9)	1
O16	1,0548(15)	0,7596(15)	0,0315(10)	0,056(6)	1
O9	0,2412(16)	0,0738(13)	0,6263(10)	0,052(6)	1
O8	0,5341(16)	0,1196(14)	0,5335(9)	0,053(5)	1
O7	0,5204(17)	-0,0284(16)	0,6048(10)	0,060(6)	1
O1	0,5362(18)	0,4314(14)	0,6920(10)	0,059(6)	1
O13	0,9258(17)	0,7258(16)	0,2586(10)	0,060(6)	1
O12	0,3593(18)	0,2571(17)	0,6712(10)	0,063(7)	1
N3	0,378(2)	-0,0285(18)	0,7164(12)	0,055(6)	1
O18	0,7372(18)	0,8600(16)	0,0564(10)	0,062(7)	1
O4	0,8169(19)	0,2741(17)	0,7743(13)	0,074(8)	1
O3	0,7786(18)	0,3873(18)	0,6562(12)	0,070(7)	1
O17	0,7792(19)	0,7039(19)	0,1216(11)	0,075(8)	1
O14	0,889(2)	0,8823(16)	0,1796(10)	0,066(7)	1
N1	0,6516(19)	0,4037(17)	0,5749(13)	0,053(7)	1
C14	0,672(3)	0,285(2)	0,5302(13)	0,057(10)	1
H14A	0,6605	0,2701	0,4938	0,068	1
H14B	0,7368	0,2694	0,5295	0,068	1
O5	0,6361(18)	0,2482(17)	0,5919(11)	0,067(7)	1
C25	0,284(2)	-0,021(2)	0,7233(15)	0,057(9)	1
H25A	0,2468	0,0214	0,7462	0,068	1
H25B	0,2806	-0,0710	0,7510	0,068	1
C26	0,243(2)	-0,004(2)	0,6598(13)	0,047(8)	1
H26A	0,2806	-0,0436	0,6341	0,057	1
H26B	0,1827	-0,0040	0,6689	0,057	1
N2	0,711(2)	0,169(2)	0,8272(14)	0,075(5)	1
C22	0,590(2)	0,045(2)	0,5137(17)	0,054(8)	1
H22A	0,6480	0,0469	0,4925	0,064	1
H22B	0,5609	0,0368	0,4827	0,064	1
C15	0,684(3)	0,1549(18)	0,5947(17)	0,066(7)	1
H15A	0,7487	0,1353	0,5955	0,079	1
H15B	0,6705	0,1413	0,5581	0,079	1
O15	1,044(2)	0,6163(18)	0,1057(12)	0,079(8)	1
N6	0,892(2)	0,9126(19)	0,0337(12)	0,063(8)	1
C27	0,207(3)	0,0910(19)	0,5637(13)	0,052(8)	1
H27A	0,1547	0,0776	0,5698	0,062	1
H27B	0,2536	0,0598	0,5346	0,062	1
C1	0,587(3)	0,487(2)	0,5842(18)	0,062(6)	1
H1A	0,6167	0,5110	0,6017	0,074	1
H1B	0,5651	0,5215	0,5425	0,074	1
O2	0,5316(19)	0,300(2)	0,7893(15)	0,084(9)	1
O11	0,3950(18)	0,1005(17)	0,7552(12)	0,068(7)	1
N5	0,912(2)	0,6030(18)	0,2137(12)	0,058(7)	1
C40	0,933(3)	0,854(3)	0,2392(15)	0,064(7)	1
H40A	0,9249	0,8994	0,2565	0,077	1
H40B	0,9971	0,8238	0,2307	0,077	1
N4	0,376(2)	0,2784(17)	0,5268(14)	0,059(7)	1
C24	0,473(2)	0,262(2)	0,5004(16)	0,053(6)	1
H24A	0,4736	0,3062	0,4633	0,064	1
H24B	0,5036	0,2635	0,5342	0,064	1
C16	0,634(3)	0,119(2)	0,6668(18)	0,066(7)	1
H16A	0,5687	0,1431	0,6643	0,079	1
H16B	0,6533	0,0617	0,6725	0,079	1

7.1 Kristallstrukturen

C48	0,984(3)	0,902(3)	-0,0010(15)	0,069(9)	1
H48A	0,9785	0,9465	-0,0390	0,083	1
H48B	1,0208	0,9046	0,0284	0,083	1
C20	0,538(4)	-0,100(3)	0,6594(18)	0,090(12)	1
H20A	0,5680	-0,0958	0,6926	0,108	1
H20B	0,5767	-0,1483	0,6435	0,108	1
O6	0,6509(18)	0,1338(17)	0,7207(12)	0,071(7)	1
C9	0,845(3)	0,373(2)	0,6944(15)	0,061(10)	1
H9A	0,9023	0,3363	0,6770	0,074	1
H9B	0,8520	0,4234	0,6893	0,074	1
C28	0,181(2)	0,183(2)	0,5337(16)	0,056(9)	1
H28A	0,1585	0,1961	0,4914	0,067	1
H28B	0,1331	0,2128	0,5623	0,067	1
C32	0,357(4)	0,048(3)	0,8010(15)	0,085(15)	1
H32A	0,3697	0,0402	0,8455	0,102	1
H32B	0,2915	0,0691	0,7998	0,102	1
C2	0,509(3)	0,476(2)	0,6321(18)	0,062(6)	1
H2A	0,4632	0,5281	0,6367	0,074	1
H2B	0,4815	0,4493	0,6147	0,074	1
C23	0,523(2)	0,189(2)	0,4798(16)	0,053(6)	1
H23A	0,5817	0,1882	0,4597	0,064	1
H23B	0,4915	0,1865	0,4467	0,064	1
C42	0,851(3)	0,982(3)	0,0735(16)	0,070(12)	1
H42A	0,7875	0,9931	0,0890	0,084	1
H42B	0,8564	1,0315	0,0468	0,084	1
C7	0,744(2)	0,403(2)	0,5478(13)	0,049(8)	1
H7A	0,7391	0,4407	0,5052	0,059	1
H7B	0,7834	0,3501	0,5411	0,059	1
C47	1,029(3)	0,829(3)	-0,0220(15)	0,069(9)	1
H47A	1,0834	0,8302	-0,0505	0,083	1
H47B	0,9902	0,8236	-0,0477	0,083	1
C31	0,399(3)	-0,027(2)	0,7805(15)	0,055(6)	1
H31A	0,3811	-0,0669	0,8140	0,066	1
H31B	0,4636	-0,0447	0,7793	0,066	1
C46	1,102(3)	0,696(3)	0,0077(17)	0,074(12)	1
H46A	1,1568	0,7001	-0,0173	0,089	1
H46B	1,0667	0,6903	-0,0208	0,089	1
C30	0,322(2)	0,2994(18)	0,4753(16)	0,050(8)	1
H30A	0,3590	0,2702	0,4418	0,060	1
H30B	0,3062	0,3563	0,4557	0,060	1
C4	0,485(3)	0,382(4)	0,8098(19)	0,11(2)	1
H4A	0,4313	0,3853	0,8403	0,135	1
H4B	0,5263	0,3931	0,8293	0,135	1
C37	0,938(3)	0,593(3)	0,2764(15)	0,081(10)	1
H37A	1,0037	0,5752	0,2728	0,097	1
H37B	0,9221	0,5511	0,3073	0,097	1
C41	0,914(3)	0,943(3)	0,1345(16)	0,085(16)	1
H41A	0,9772	0,9209	0,1181	0,102	1
H41B	0,9057	0,9850	0,1566	0,102	1
C17	0,741(3)	0,0610(19)	0,7449(18)	0,073(6)	1
H17A	0,7960	0,0648	0,7191	0,087	1
H17B	0,7403	0,0084	0,7499	0,087	1
C18	0,719(3)	0,091(3)	0,8180(18)	0,073(6)	1
H18A	0,6621	0,0862	0,8381	0,087	1
H18B	0,7651	0,0504	0,8456	0,087	1
C53	0,740(3)	0,933(2)	0,0130(19)	0,064(9)	1
H53A	0,7062	0,9451	-0,0240	0,077	1
H53B	0,7071	0,9764	0,0363	0,077	1
C8	0,787(4)	0,427(3)	0,594(2)	0,094(17)	1
H8A	0,8501	0,4154	0,5786	0,112	1
H8B	0,7564	0,4848	0,5911	0,112	1
C50	0,776(3)	0,627(2)	0,1580(15)	0,074(13)	1
H50A	0,8086	0,5869	0,1316	0,089	1
H50B	0,7139	0,6313	0,1674	0,089	1
C21	0,605(3)	-0,022(3)	0,5738(19)	0,086(16)	1
H21A	0,6453	-0,0722	0,5616	0,103	1
H21B	0,6331	-0,0124	0,6048	0,103	1
C38	0,896(3)	0,670(3)	0,3053(15)	0,081(10)	1
H38A	0,8300	0,6900	0,3101	0,097	1
H38B	0,9168	0,6594	0,3478	0,097	1
C54	0,824(2)	0,937(2)	-0,0125(16)	0,053(8)	1
H54A	0,8137	0,9923	-0,0360	0,063	1
H54B	0,8505	0,9040	-0,0447	0,063	1
C33	0,366(2)	0,171(2)	0,7787(19)	0,062(9)	1
H33A	0,3882	0,1571	0,8213	0,075	1
H33B	0,3002	0,1936	0,7847	0,075	1
C52	0,746(2)	0,799(2)	0,0146(15)	0,059(6)	1
H52A	0,7002	0,8233	-0,0159	0,070	1
H52B	0,8056	0,7823	-0,0101	0,070	1

7 Anhang

C5	0,548(3)	0,230(3)	0,8450(17)	0,068(11)	1
H5A	0,4994	0,2439	0,8798	0,081	1
H5B	0,5448	0,1862	0,8310	0,081	1
C35	0,380(3)	0,321(3)	0,6304(19)	0,072(11)	1
H35A	0,4444	0,3068	0,6254	0,086	1
H35B	0,3499	0,3680	0,6491	0,086	1
C10	0,832(4)	0,342(4)	0,759(2)	0,099(18)	1
H10A	0,8852	0,3318	0,7798	0,118	1
H10B	0,7810	0,3827	0,7781	0,118	1
C36	0,346(3)	0,338(3)	0,5641(18)	0,075(12)	1
H36A	0,2806	0,3566	0,5710	0,090	1
H36B	0,3602	0,3827	0,5363	0,090	1
C13	0,619(2)	0,380(3)	0,5268(17)	0,080(15)	1
H13A	0,6282	0,4097	0,4826	0,096	1
H13B	0,5541	0,3920	0,5369	0,096	1
C51	0,735(3)	0,731(2)	0,0628(15)	0,059(6)	1
H51A	0,6704	0,7444	0,0753	0,070	1
H51B	0,7563	0,6858	0,0415	0,070	1
C12	0,788(3)	0,163(3)	0,8528(18)	0,075(5)	1
H12A	0,7809	0,1441	0,9001	0,090	1
H12B	0,8405	0,1214	0,8362	0,090	1
C39	0,890(3)	0,802(2)	0,2878(14)	0,064(7)	1
H39A	0,8246	0,8274	0,2905	0,077	1
H39B	0,9099	0,7886	0,3313	0,077	1
C6	0,633(2)	0,202(3)	0,8715(16)	0,075(5)	1
H6A	0,6377	0,2461	0,8834	0,090	1
H6B	0,6347	0,1606	0,9115	0,090	1
C44	1,062(3)	0,546(2)	0,1570(17)	0,081(14)	1
H44A	1,0880	0,5510	0,1918	0,098	1
H44B	1,1048	0,4994	0,1403	0,098	1
C34	0,398(3)	0,232(3)	0,7326(18)	0,081(13)	1
H34A	0,3808	0,2781	0,7517	0,098	1
H34B	0,4640	0,2092	0,7250	0,098	1
C19	0,448(4)	-0,102(3)	0,6868(19)	0,090(12)	1
H19A	0,4572	-0,1505	0,7212	0,108	1
H19B	0,4208	-0,1061	0,6522	0,108	1
C3	0,462(4)	0,437(3)	0,7462(17)	0,090(15)	1
H3A	0,4361	0,4920	0,7526	0,108	1
H3B	0,4145	0,4290	0,7318	0,108	1
C29	0,238(3)	0,284(2)	0,493(2)	0,074(11)	1
H29A	0,1959	0,3195	0,5211	0,088	1
H29B	0,2093	0,2960	0,4534	0,088	1
C49	0,819(4)	0,600(4)	0,2211(19)	0,11(2)	1
H49A	0,8240	0,5453	0,2413	0,136	1
H49B	0,7788	0,6339	0,2508	0,136	1
C45	1,125(4)	0,620(3)	0,073(2)	0,098(17)	1
H45A	1,1623	0,5703	0,0588	0,117	1
H45B	1,1579	0,6280	0,1017	0,117	1
C11	0,811(3)	0,231(3)	0,8413(18)	0,066(10)	1
H11A	0,8693	0,2126	0,8582	0,079	1
H11B	0,7666	0,2677	0,8669	0,079	1
C43	0,972(3)	0,535(3)	0,184(2)	0,077(12)	1
H43A	0,9444	0,5338	0,1484	0,093	1
H43B	0,9835	0,4852	0,2165	0,093	1
N101	0,922(3)	0,607(2)	-0,0074(16)	0,089(11)	1
C101	0,948(3)	0,521(3)	-0,0013(17)	0,070(9)	1
H10Z	0,9310	0,5123	-0,0387	0,084	1
H10D	0,9177	0,4992	0,0386	0,084	1
N100	1,057(4)	0,482(4)	0,416(3)	0,138(18)	1
C100	0,990(4)	0,524(3)	0,4672(13)	0,125(19)	1
H10E	0,9934	0,5757	0,4627	0,150	1
H10F	0,9292	0,5339	0,4601	0,150	1
N205	1,248(4)	0,341(4)	0,108(3)	0,15(2)	1
C204	1,406(5)	0,230(4)	0,175(4)	0,15(2)	1
H20Z	1,3831	0,2055	0,2173	0,176	1
H20D	1,4603	0,2350	0,1815	0,176	1
N206	0,699(17)	0,546(18)	-0,008(8)	0,62(18)	1
N207	0,670(7)	0,448(6)	0,128(4)	0,23(4)	1
C203	1,661(8)	0,249(10)	0,053(6)	0,31(8)	1
H20E	1,6721	0,1990	0,0414	0,374	1
H20F	1,7181	0,2488	0,0587	0,374	1
C205	1,339(6)	0,310(5)	0,154(5)	0,19(4)	1
H20G	1,3737	0,3424	0,1302	0,223	1
H20Y	1,3124	0,3292	0,1944	0,223	1
C202	1,600(9)	0,258(8)	0,112(5)	0,25(5)	1
H20I	1,5702	0,3148	0,1121	0,296	1
H20J	1,6358	0,2320	0,1494	0,296	1

N203	1,607(7)	0,334(7)	-0,013(5)	0,26(5)	1
C201	1,455(6)	0,370(7)	0,285(5)	0,23(5)	1
C200	1,357(6)	0,400(7)	0,294(5)	0,22(4)	1
H20X	1,3329	0,4516	0,3065	0,263	1
H20L	1,3374	0,3628	0,3276	0,263	1
N202	1,529(10)	0,226(11)	0,123(8)	0,22(7)	0,50
N201	1,470(8)	0,437(11)	0,208(6)	0,39(8)	1
N200	1,322(5)	0,412(6)	0,223(5)	0,24(4)	1
N204	1,43(3)	0,174(13)	0,132(15)	0,5(3)	0,33
C206	0,63(3)	0,52(3)	0,000(8)	0,9(4)	1
C207	0,605(9)	0,473(12)	0,080(7)	0,35(9)	1
N208	0,512(6)	0,9533(19)	0,023(3)	0,20(3)	1
C208	0,525(8)	0,958(8)	-0,058(4)	0,22(4)	1

Tabelle 7.10: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	0,0670(8)	0,0519(8)	0,0372(5)	-0,0064(5)	-0,0078(5)	-0,0322(7)
Bi9	0,0742(9)	0,0590(8)	0,0378(5)	-0,0075(5)	-0,0064(5)	-0,0363(7)
Bi6	0,0758(9)	0,0553(8)	0,0393(5)	-0,0088(5)	-0,0100(5)	-0,0355(7)
Bi12	0,0660(8)	0,0487(7)	0,0381(5)	-0,0097(5)	-0,0086(5)	-0,0297(6)
Bi5	0,0676(9)	0,0573(8)	0,0436(6)	-0,0062(5)	-0,0096(5)	-0,0341(7)
Bi8	0,0797(10)	0,0520(8)	0,0535(7)	-0,0046(6)	-0,0117(6)	-0,0362(8)
Bi2	0,0652(8)	0,0498(7)	0,0383(5)	-0,0066(5)	-0,0105(5)	-0,0289(6)
Bi10	0,0744(9)	0,0654(9)	0,0395(6)	-0,0051(5)	-0,0140(6)	-0,0359(8)
Bi3	0,0657(8)	0,0588(9)	0,0457(6)	-0,0046(5)	-0,0118(6)	-0,0311(7)
Bi4	0,0810(10)	0,0514(8)	0,0492(6)	-0,0120(5)	-0,0080(6)	-0,0343(7)
Bi7	0,0745(9)	0,0492(8)	0,0548(7)	-0,0053(6)	-0,0115(6)	-0,0274(7)
Bi11	0,0856(10)	0,0561(8)	0,0434(6)	0,0006(5)	-0,0145(6)	-0,0384(8)
Ce13	0,0625(11)	0,0489(11)	0,0355(7)	-0,0046(7)	-0,0098(7)	-0,0286(9)
In1	0,0692(16)	0,0538(15)	0,0376(10)	-0,0088(9)	-0,0095(10)	-0,0313(13)
In2	0,0691(16)	0,0490(14)	0,0420(10)	-0,0067(9)	-0,0117(10)	-0,0307(13)
K2	0,063(5)	0,062(5)	0,046(3)	-0,010(3)	-0,007(3)	-0,035(4)
K3	0,069(5)	0,049(4)	0,042(3)	-0,011(3)	-0,010(3)	-0,030(4)
K1	0,092(6)	0,058(5)	0,050(4)	-0,006(3)	-0,022(4)	-0,041(5)
O10	0,071(17)	0,075(19)	0,064(14)	0,052(14)	-0,033(12)	-0,047(15)
O16	0,060(14)	0,064(16)	0,041(10)	-0,030(11)	-0,004(10)	-0,011(12)
O9	0,079(16)	0,048(14)	0,045(10)	0,006(9)	-0,021(10)	-0,043(13)
O8	0,075(16)	0,046(14)	0,040(10)	-0,011(9)	-0,010(10)	-0,022(12)
O7	0,069(16)	0,070(17)	0,046(11)	-0,017(11)	-0,010(11)	-0,027(14)
O1	0,088(18)	0,046(14)	0,045(11)	-0,005(10)	-0,004(11)	-0,031(13)
O13	0,075(16)	0,080(18)	0,041(11)	-0,004(11)	-0,008(10)	-0,050(15)
O12	0,086(18)	0,082(19)	0,049(12)	-0,027(12)	0,006(11)	-0,055(16)
N3	0,074(15)	0,060(15)	0,047(11)	-0,011(10)	-0,016(10)	-0,035(13)
O18	0,087(18)	0,076(18)	0,043(11)	-0,008(11)	-0,025(11)	-0,046(15)
O4	0,083(19)	0,071(19)	0,076(16)	-0,013(14)	-0,045(14)	-0,021(15)
O3	0,077(18)	0,08(2)	0,057(14)	-0,013(13)	-0,015(12)	-0,036(16)
O17	0,10(2)	0,11(2)	0,046(12)	-0,001(13)	-0,024(12)	-0,070(19)
O14	0,11(2)	0,063(17)	0,039(11)	-0,008(11)	-0,005(12)	-0,052(16)
N1	0,061(18)	0,053(17)	0,059(15)	-0,024(13)	-0,016(13)	-0,024(15)
C14	0,08(2)	0,09(3)	0,030(13)	-0,007(15)	-0,014(14)	-0,05(2)
O5	0,090(19)	0,083(19)	0,051(12)	-0,006(12)	-0,026(12)	-0,052(16)
C25	0,05(2)	0,06(2)	0,045(16)	-0,028(16)	0,007(14)	-0,008(18)
C26	0,06(2)	0,06(2)	0,031(13)	-0,015(13)	0,000(13)	-0,036(18)
N2	0,098(14)	0,081(12)	0,054(9)	-0,010(9)	-0,020(9)	-0,041(11)
C22	0,031(17)	0,05(2)	0,064(19)	-0,029(16)	0,020(14)	0,000(15)
C15	0,09(2)	0,025(12)	0,079(16)	-0,003(11)	-0,040(15)	-0,015(13)
O15	0,08(2)	0,067(19)	0,056(14)	-0,024(13)	0,011(14)	0,001(15)
N6	0,11(3)	0,057(19)	0,037(13)	-0,005(12)	-0,006(14)	-0,046(19)
C27	0,09(2)	0,047(19)	0,028(12)	-0,017(12)	-0,022(14)	-0,018(18)
C1	0,068(17)	0,051(16)	0,073(16)	-0,030(13)	-0,005(12)	-0,018(14)
O2	0,065(18)	0,10(2)	0,086(19)	0,007(18)	-0,023(15)	-0,040(18)
O11	0,075(18)	0,073(19)	0,069(15)	-0,020(13)	-0,013(13)	-0,036(15)
N5	0,09(2)	0,044(17)	0,042(13)	-0,001(12)	-0,015(14)	-0,024(16)
C40	0,078(18)	0,09(2)	0,051(12)	-0,014(13)	-0,017(12)	-0,051(16)
N4	0,08(2)	0,040(16)	0,059(16)	-0,016(13)	0,006(15)	-0,031(16)

7 Anhang

C24	0,065(16)	0,057(15)	0,058(12)	-0,018(11)	-0,006(11)	-0,039(14)
C16	0,09(2)	0,025(12)	0,079(16)	-0,003(11)	-0,040(15)	-0,015(13)
C48	0,11(2)	0,10(2)	0,037(11)	0,007(12)	-0,012(12)	-0,09(2)
C20	0,15(3)	0,08(2)	0,057(15)	0,027(15)	-0,051(19)	-0,08(2)
O6	0,072(17)	0,070(19)	0,068(15)	0,004(13)	-0,015(13)	-0,032(15)
C9	0,09(3)	0,05(2)	0,054(18)	-0,002(15)	-0,041(19)	-0,03(2)
C28	0,07(2)	0,05(2)	0,061(18)	0,014(15)	-0,040(17)	-0,039(19)
C32	0,17(5)	0,10(3)	0,036(15)	-0,002(18)	-0,01(2)	-0,11(4)
C2	0,068(17)	0,051(16)	0,073(16)	-0,030(13)	-0,005(12)	-0,018(14)
C23	0,065(16)	0,057(15)	0,058(12)	-0,018(11)	-0,006(11)	-0,039(14)
C42	0,08(3)	0,11(3)	0,047(17)	-0,010(19)	0,001(17)	-0,07(3)
C7	0,06(2)	0,07(2)	0,031(13)	-0,020(14)	-0,004(13)	-0,032(18)
C47	0,11(2)	0,10(2)	0,037(11)	0,007(12)	-0,012(12)	-0,09(2)
C31	0,074(15)	0,060(15)	0,047(11)	-0,011(10)	-0,016(10)	-0,035(13)
C46	0,08(3)	0,10(3)	0,050(18)	-0,04(2)	0,000(18)	-0,04(3)
C30	0,06(2)	0,024(15)	0,062(18)	-0,010(13)	0,022(16)	-0,026(15)
C4	0,13(5)	0,20(7)	0,06(2)	-0,03(3)	-0,01(3)	-0,11(5)
C37	0,09(2)	0,13(3)	0,025(10)	-0,009(12)	-0,009(11)	-0,05(2)
C41	0,10(3)	0,17(5)	0,041(17)	-0,04(2)	0,006(18)	-0,10(3)
C17	0,085(17)	0,082(15)	0,057(13)	-0,006(11)	-0,010(12)	-0,042(13)
C18	0,085(17)	0,082(15)	0,057(13)	-0,006(11)	-0,010(12)	-0,042(13)
C53	0,07(3)	0,05(2)	0,07(2)	-0,012(18)	-0,014(19)	-0,02(2)
C8	0,14(4)	0,12(4)	0,08(3)	0,01(2)	-0,05(3)	-0,11(4)
C50	0,15(4)	0,07(3)	0,042(16)	0,012(16)	-0,02(2)	-0,09(3)
C21	0,10(3)	0,15(5)	0,07(2)	-0,07(3)	0,03(2)	-0,10(3)
C38	0,09(2)	0,13(3)	0,025(10)	-0,009(12)	-0,009(11)	-0,05(2)
C54	0,06(2)	0,039(19)	0,056(17)	-0,020(15)	-0,019(16)	-0,004(16)
C33	0,05(2)	0,07(3)	0,07(2)	-0,03(2)	0,001(17)	-0,022(19)
C52	0,073(17)	0,052(16)	0,048(12)	-0,015(11)	-0,001(11)	-0,020(14)
C5	0,08(3)	0,09(3)	0,06(2)	-0,03(2)	0,025(18)	-0,07(3)
C35	0,07(3)	0,07(3)	0,07(2)	0,01(2)	-0,02(2)	-0,03(2)
C10	0,12(4)	0,14(5)	0,09(3)	0,00(3)	-0,04(3)	-0,11(4)
C36	0,10(3)	0,07(3)	0,06(2)	0,02(2)	-0,02(2)	-0,05(3)
C13	0,032(18)	0,15(5)	0,053(18)	0,00(2)	-0,025(15)	-0,04(2)
C51	0,073(17)	0,052(16)	0,048(12)	-0,015(11)	-0,001(11)	-0,020(14)
C12	0,098(14)	0,081(12)	0,054(9)	-0,010(9)	-0,020(9)	-0,041(11)
C39	0,078(18)	0,09(2)	0,051(12)	-0,014(13)	-0,017(12)	-0,051(16)
C6	0,098(14)	0,081(12)	0,054(9)	-0,010(9)	-0,020(9)	-0,041(11)
C44	0,09(3)	0,05(2)	0,044(18)	0,007(17)	-0,007(18)	0,02(2)
C34	0,07(3)	0,13(4)	0,06(2)	-0,04(2)	-0,01(2)	-0,05(3)
C19	0,15(3)	0,08(2)	0,057(15)	0,027(15)	-0,051(19)	-0,08(2)
C3	0,13(4)	0,11(4)	0,05(2)	-0,04(2)	-0,01(2)	-0,05(3)
C29	0,05(2)	0,05(2)	0,11(3)	-0,04(2)	0,00(2)	0,004(18)
C49	0,21(6)	0,14(5)	0,05(2)	0,02(3)	-0,05(3)	-0,14(5)
C45	0,12(4)	0,08(3)	0,06(2)	-0,02(2)	-0,02(3)	0,01(3)
C11	0,05(2)	0,08(3)	0,07(2)	-0,02(2)	-0,003(17)	-0,02(2)
C43	0,11(4)	0,06(3)	0,06(2)	-0,02(2)	-0,02(2)	-0,02(3)
N101	0,08(2)	0,08(2)	0,065(18)	-0,020(18)	0,032(17)	-0,01(2)
C101	0,08(2)	0,10(2)	0,050(17)	-0,036(19)	0,008(17)	-0,04(2)
N100	0,13(4)	0,15(5)	0,15(4)	-0,09(3)	0,00(3)	-0,03(3)
C100	0,10(3)	0,20(6)	0,11(3)	-0,08(4)	0,00(3)	-0,06(4)

[K([2.2.2]Krypt)]₆{[Ce@In₂Bi₁₁](μ – Bi)₂[Ce@In₂Bi₁₁]}*n·en* (5b)

Verbindung **5b** kristallisiert in Form schwarzer Blöcke.

Summenformel	C _{136,5} H ₂₁₆ Bi ₂₄ Ce ₂ In ₄ K ₆ N ₁₂ O ₃₆
Molare Masse /g/mol	8590,86
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å	16,187(13), 16,654(14), 22,80(4)
α , β , γ /°	97,07(12), 96,58(12), 113,48(6)
Zellvolumen <i>V</i> /Å ³	5503(12)
Formeleinheit pro Elementarzelle <i>Z</i>	1
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	2,593
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹	20,088
Messtemperatur /K	100
Messbereich θ /°	1,48-27,71
Gemessene Reflexe	23141
<i>R</i> _{int}	0,1932
Unabhängige Reflexe	23141
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11559
Anzahl der verfeinerten Parameter	681
Maximale Restelektronendichte /e·Å ³	6,4/–6,78
<i>R</i> ₁ für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe	0,1326; 0,3520
Goof	1,063

Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt, da diese keine Verbesserung brachte. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen, alle übrigen Atome, mit Ausnahme der Kohlenstoffatome, wurden anisotrop verfeinert. Die Qualität des Datensatzes ist nur mäßig, sodass die Messung wiederholt werden sollte.

Tabelle 7.11: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$	Besetzungsfaktor
Bi2	0,95640(10)	0,82126(8)	0,47028(7)	0,0499(4)	1
Bi6	0,77407(10)	0,79019(8)	0,28046(7)	0,0503(4)	1
Bi1	1,04576(10)	1,04365(8)	0,37898(7)	0,0520(4)	1
Bi5	0,91976(11)	0,64428(8)	0,39906(7)	0,0546(4)	1
Bi7	0,90092(11)	0,84709(9)	0,18829(7)	0,0540(4)	1
Bi9	1,08108(11)	0,66623(10)	0,33086(8)	0,0583(4)	1
Bi10	0,80873(11)	0,62613(8)	0,28062(7)	0,0527(4)	1
Bi12	1,27001(10)	1,03889(9)	0,55131(7)	0,0531(4)	1
Bi3	1,07126(12)	1,00409(9)	0,25006(8)	0,0584(4)	1
Bi8	1,17750(12)	0,89017(12)	0,24174(8)	0,0647(4)	1
Bi4	1,21482(11)	0,85644(10)	0,36342(8)	0,0582(4)	1
Ce1	0,99500(14)	0,82596(12)	0,32452(10)	0,0446(5)	1
Bi11	0,98843(12)	0,70026(10)	0,20777(8)	0,0583(4)	1
In1	1,13843(19)	0,95406(16)	0,44878(13)	0,0502(6)	1
In2	0,86280(18)	0,90791(15)	0,40012(13)	0,0488(6)	1
K2	1,0660(7)	0,7426(5)	0,9003(5)	0,065(2)	1
K3	0,5959(6)	0,5435(5)	0,6452(4)	0,0496(19)	1
K1	1,3140(6)	0,8423(5)	0,6542(4)	0,054(2)	1
O1	1,305(2)	0,7702(16)	0,5319(16)	0,067(8)	1
O15	0,466(2)	0,5866(14)	0,5851(12)	0,055(7)	1
O5	1,2791(19)	0,6795(17)	0,6881(15)	0,061(7)	1
O13	0,7386(16)	0,6085(16)	0,5800(13)	0,052(6)	1
O18	0,571(2)	0,514(2)	0,7651(15)	0,075(9)	1
O6	1,4508(15)	0,8181(16)	0,7311(12)	0,048(6)	1
O2	1,451(2)	0,933(2)	0,5873(17)	0,080(9)	1
O16	0,432(2)	0,4069(15)	0,5884(16)	0,071(9)	1
C45	0,389(3)	0,514(3)	0,5466(18)	0,054(9)	1
H45A	0,4060	0,4979	0,5090	0,065	1
H45B	0,3390	0,5313	0,5380	0,065	1
O3	1,1325(18)	0,801(2)	0,6950(17)	0,076(10)	1
O9	1,255(2)	0,8432(19)	0,9094(15)	0,077(6)	1
O14	0,717(2)	0,4546(19)	0,6293(17)	0,077(10)	1
N2	1,474(2)	0,999(2)	0,7195(15)	0,048(7)	1
O4	1,286(2)	0,9648(17)	0,7433(13)	0,060(7)	1
C4	1,449(3)	0,884(3)	0,534(2)	0,068(12)	1
H4A	1,4706	0,8398	0,5433	0,082	1
H4B	1,4920	0,9233	0,5131	0,082	1
C44	0,498(4)	0,664(3)	0,556(2)	0,076(13)	1
H44A	0,5200	0,6496	0,5206	0,091	1
H44B	0,4467	0,6783	0,5441	0,091	1
C46	0,358(2)	0,432(3)	0,5797(18)	0,057(10)	1
H46A	0,3430	0,4483	0,6181	0,068	1
H46B	0,3042	0,3829	0,5556	0,068	1
O12	0,964(2)	0,728(2)	0,9969(13)	0,066(8)	1
C16	1,410(3)	0,742(3)	0,759(2)	0,068(11)	1
H16A	1,4565	0,7314	0,7834	0,082	1
H16B	1,3696	0,7519	0,7852	0,082	1
C38	0,778(3)	0,703(3)	0,577(2)	0,063(10)	1
H38A	0,8195	0,7361	0,6145	0,075	1
H38B	0,8128	0,7123	0,5447	0,075	1
C12	1,446(3)	1,051(3)	0,760(2)	0,067(11)	1
H12A	1,4924	1,1116	0,7668	0,081	1
H12B	1,4481	1,0301	0,7978	0,081	1
C3	1,364(3)	0,839(3)	0,494(2)	0,072(12)	1
H3A	1,3714	0,8090	0,4571	0,086	1
H3B	1,3376	0,8799	0,4847	0,086	1
O17	0,657(2)	0,686(2)	0,7384(16)	0,075(9)	1
N1	1,147(2)	0,688(2)	0,5953(15)	0,055(8)	1
O10	1,132(2)	0,9284(19)	0,9050(15)	0,077(6)	1
O8	0,905(3)	0,6898(18)	0,8147(13)	0,074(9)	1
N3	1,179(3)	0,650(3)	0,8825(17)	0,086(14)	1
C49	0,702(4)	0,791(4)	0,670(2)	0,076(13)	1
H49A	0,7065	0,8490	0,6623	0,092	1
H49B	0,7633	0,7949	0,6783	0,092	1
O11	1,063(2)	0,622(2)	0,9806(16)	0,073(9)	1
C15	1,359(3)	0,669(3)	0,711(2)	0,076(13)	1
H15A	1,3953	0,6700	0,6795	0,091	1
H15B	1,3426	0,6130	0,7246	0,091	1
N6	0,542(2)	0,359(2)	0,6731(18)	0,073(12)	1
C6	1,515(4)	1,047(4)	0,669(2)	0,078(13)	1
H6A	1,4742	1,0730	0,6534	0,093	1
H6B	1,5727	1,0967	0,6869	0,093	1

7.1 Kristallstrukturen

N5	0,651(3)	0,7248(19)	0,617(2)	0,087(14)	1
C14	1,217(3)	0,603(3)	0,6480(19)	0,058(10)	1
H14A	1,2035	0,5503	0,6663	0,069	1
H14B	1,2404	0,5944	0,6117	0,069	1
C43	0,568(3)	0,739(3)	0,594(2)	0,066(11)	1
H43A	0,5442	0,7573	0,6276	0,079	1
H43B	0,5862	0,7879	0,5713	0,079	1
C21	0,955(3)	0,586(3)	0,757(2)	0,067(11)	1
H21A	0,9166	0,5400	0,7766	0,081	1
H21B	0,9551	0,5596	0,7171	0,081	1
N4	0,941(3)	0,835(3)	0,9137(16)	0,073(11)	1
C2	1,207(4)	0,731(4)	0,494(3)	0,097(17)	1
H2A	1,2040	0,7042	0,4531	0,117	1
H2B	1,1815	0,7751	0,4935	0,117	1
C11	1,360(3)	1,052(2)	0,7448(18)	0,060(10)	1
H11A	1,3544	1,0691	0,7057	0,072	1
H11B	1,3541	1,0964	0,7741	0,072	1
O7	1,038(2)	0,624(2)	0,7880(16)	0,072(9)	1
C18	1,548(3)	0,972(3)	0,747(2)	0,070(12)	1
H18A	1,5769	0,9546	0,7164	0,083	1
H18B	1,5940	1,0213	0,7764	0,083	1
C5	1,531(3)	0,995(3)	0,614(2)	0,070(12)	1
H5A	1,5592	1,0344	0,5873	0,084	1
H5B	1,5720	0,9684	0,6276	0,084	1
C50	0,659(3)	0,773(3)	0,7250(19)	0,059(10)	1
H50A	0,5969	0,7693	0,7177	0,071	1
H50B	0,6940	0,8210	0,7588	0,071	1
C27	1,279(4)	0,934(4)	0,894(3)	0,093(16)	1
H27A	1,3436	0,9716	0,9095	0,111	1
H27B	1,2692	0,9294	0,8506	0,111	1
C30	0,987(3)	0,928(3)	0,905(2)	0,069(12)	1
H30A	0,9572	0,9621	0,9242	0,082	1
H30B	0,9783	0,9289	0,8628	0,082	1
C48	0,472(3)	0,296(3)	0,6282(18)	0,065(11)	1
H48A	0,4450	0,2400	0,6425	0,078	1
H48B	0,4973	0,2849	0,5930	0,078	1
C9	1,133(3)	0,874(3)	0,737(2)	0,064(11)	1
H9A	1,0724	0,8726	0,7316	0,077	1
H9B	1,1466	0,8639	0,7776	0,077	1
C28	1,224(3)	0,972(4)	0,919(2)	0,076(13)	1
H28A	1,2408	0,9818	0,9628	0,091	1
H28B	1,2410	1,0307	0,9087	0,091	1
C37	0,707(3)	0,733(4)	0,567(2)	0,076(13)	1
H37A	0,6668	0,6993	0,5297	0,092	1
H37B	0,7353	0,7950	0,5632	0,092	1
C34	0,941(3)	0,648(3)	1,0246(19)	0,055(9)	1
H34A	0,8934	0,5962	0,9977	0,066	1
H34B	0,9199	0,6564	1,0621	0,066	1
C39	0,806(3)	0,570(3)	0,581(2)	0,072(12)	1
H39A	0,8365	0,5846	0,5474	0,087	1
H39B	0,8513	0,6012	0,6174	0,087	1
C10	1,195(3)	0,958(3)	0,732(2)	0,064(11)	1
H10A	1,1897	1,0021	0,7613	0,076	1
H10B	1,1819	0,9688	0,6925	0,076	1
C17	1,501(3)	0,894(3)	0,778(2)	0,063(11)	1
H17A	1,5455	0,8837	0,8041	0,076	1
H17B	1,4593	0,9059	0,8016	0,076	1
C47	0,399(3)	0,329(3)	0,612(2)	0,062(10)	1
H47A	0,3501	0,2826	0,5821	0,075	1
H47B	0,3744	0,3387	0,6470	0,075	1
C25	1,273(3)	0,708(4)	0,899(3)	0,106(19)	1
H25A	1,3080	0,6805	0,8799	0,127	1
H25B	1,2906	0,7156	0,9421	0,127	1
C52	0,635(3)	0,587(3)	0,806(2)	0,066(11)	1
H52A	0,6961	0,5914	0,8038	0,079	1
H52B	0,6239	0,5797	0,8464	0,079	1
C13	1,137(3)	0,617(3)	0,635(2)	0,071(12)	1
H13A	1,1213	0,6360	0,6724	0,085	1
H13B	1,0871	0,5616	0,6148	0,085	1
C29	1,091(3)	0,974(3)	0,932(2)	0,068(11)	1
H29A	1,1166	1,0346	0,9252	0,082	1
H29B	1,1008	0,9748	0,9748	0,082	1
C54	0,514(4)	0,356(4)	0,730(2)	0,080(14)	1
H54A	0,5139	0,3023	0,7436	0,096	1
H54B	0,4520	0,3506	0,7256	0,096	1
C53	0,574(3)	0,435(3)	0,778(2)	0,061(10)	1
H53A	0,5539	0,4251	0,8161	0,073	1
H53B	0,6364	0,4408	0,7822	0,073	1

7 Anhang

C42	0,625(4)	0,343(4)	0,674(2)	0,077(13)	1
H42A	0,6079	0,2809	0,6767	0,092	1
H42B	0,6662	0,3777	0,7115	0,092	1
C41	0,684(3)	0,362(3)	0,623(2)	0,064(11)	1
H41A	0,7333	0,3439	0,6293	0,076	1
H41B	0,6461	0,3326	0,5840	0,076	1
C26	1,298(4)	0,800(3)	0,882(2)	0,076(13)	1
H26A	1,3637	0,8348	0,8939	0,091	1
H26B	1,2822	0,7934	0,8391	0,091	1
C31	1,165(4)	0,580(4)	0,926(2)	0,077(13)	1
H31A	1,1152	0,5239	0,9062	0,092	1
H31B	1,2202	0,5697	0,9328	0,092	1
C1	1,159(3)	0,655(3)	0,5372(17)	0,053(9)	1
H1A	1,0995	0,6131	0,5149	0,064	1
H1B	1,1965	0,6227	0,5427	0,064	1
C36	0,916(4)	0,836(4)	0,977(2)	0,079(13)	1
H36A	0,9671	0,8821	1,0054	0,094	1
H36B	0,8640	0,8515	0,9772	0,094	1
C19	1,175(3)	0,607(4)	0,825(2)	0,090(16)	1
H19A	1,1958	0,5605	0,8282	0,108	1
H19B	1,2154	0,6497	0,8045	0,108	1
C24	0,857(4)	0,791(4)	0,872(3)	0,088(15)	1
H24A	0,8275	0,8307	0,8667	0,106	1
H24B	0,8156	0,7397	0,8859	0,106	1
C32	1,145(3)	0,610(3)	0,9848(19)	0,058(10)	1
H32A	1,1413	0,5657	1,0099	0,070	1
H32B	1,1958	0,6653	1,0045	0,070	1
C22	0,920(3)	0,658(3)	0,7549(15)	0,066(11)	1
H22A	0,9631	0,7074	0,7406	0,079	1
H22B	0,8622	0,6337	0,7266	0,079	1
C51	0,628(4)	0,673(4)	0,7920(18)	0,092(16)	1
H51A	0,5647	0,6658	0,7887	0,110	1
H51B	0,6656	0,7231	0,8237	0,110	1
C20	1,083(3)	0,570(4)	0,792(3)	0,088(15)	1
H20A	1,0838	0,5447	0,7517	0,105	1
H20B	1,0463	0,5204	0,8102	0,105	1
C8	1,076(3)	0,793(4)	0,633(2)	0,098(17)	1
H8A	1,0149	0,7848	0,6385	0,117	1
H8B	1,1039	0,8491	0,6191	0,117	1
C7	1,070(4)	0,722(3)	0,588(2)	0,076(13)	1
H7A	1,0685	0,7413	0,5495	0,091	1
H7B	1,0119	0,6719	0,5860	0,091	1
C40	0,777(4)	0,481(3)	0,580(2)	0,073(12)	1
H40A	0,8294	0,4669	0,5874	0,087	1
H40B	0,7415	0,4481	0,5406	0,087	1
C35	0,893(3)	0,753(2)	0,9974(17)	0,048(8)	1
H35A	0,8805	0,7585	1,0379	0,057	1
H35B	0,8390	0,7070	0,9714	0,057	1
C23	0,878(4)	0,760(4)	0,812(2)	0,079(14)	1
H23A	0,8238	0,7404	0,7808	0,095	1
H23B	0,9263	0,8098	0,8007	0,095	1
C33	1,030(3)	0,637(3)	1,035(2)	0,062(10)	1
H33A	1,0764	0,6898	1,0618	0,075	1
H33B	1,0207	0,5868	1,0557	0,075	1
C105	1,132(5)	0,914(5)	0,074(3)	0,043(15)	0,50
C100	1,229(10)	0,898(10)	0,073(6)	0,11(4)	0,50
C116	0,614(11)	0,767(10)	0,086(7)	0,11(4)	0,50
C119	0,580(10)	0,821(10)	0,081(7)	0,11(4)	0,50
C114	0,676(7)	0,770(7)	0,086(4)	0,07(2)	0,50
C118	0,594(11)	0,795(11)	-0,027(7)	0,12(5)	0,50
C121	0,505(13)	0,891(12)	-0,012(8)	0,08(5)	0,25
C101	1,342(17)	0,939(17)	0,085(11)	0,18(8)	0,50
C104	1,327(13)	1,124(13)	0,089(8)	0,14(6)	0,50
C115	0,653(8)	0,759(8)	0,009(5)	0,09(3)	0,50
C120	0,527(17)	0,860(16)	0,043(9)	0,19(9)	0,50
C102	1,299(9)	0,984(9)	0,087(6)	0,10(3)	0,50
C103	1,293(6)	1,057(6)	0,139(4)	0,07(2)	0,50
C122	0,555(9)	0,956(8)	-0,047(6)	0,10(4)	0,50
C107	1,277(7)	0,682(8)	0,147(5)	0,16(4)	1
C108	1,198(5)	0,593(5)	0,154(4)	0,12(2)	1
C110	1,268(7)	0,525(7)	0,079(5)	0,16(3)	1
C106	1,270(6)	0,731(6)	0,175(4)	0,13(3)	1
C111	1,341(8)	0,615(7)	0,089(6)	0,21(5)	1
C109	1,198(5)	0,510(5)	0,118(3)	0,105(19)	1
C117	0,625(7)	0,686(6)	-0,042(4)	0,07(2)	0,50
C112	0,737(6)	0,582(5)	0,118(4)	0,050(17)	0,50
C113	0,682(10)	0,577(9)	0,093(6)	0,11(4)	0,50

Tabelle 7.12: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi2	0,0579(9)	0,0334(6)	0,0618(9)	0,0100(6)	0,0149(7)	0,0210(6)
Bi6	0,0518(8)	0,0316(6)	0,0712(9)	0,0097(6)	0,0126(7)	0,0208(6)
Bi1	0,0572(9)	0,0278(6)	0,0708(10)	0,0093(6)	0,0136(7)	0,0167(6)
Bi5	0,0636(9)	0,0280(6)	0,0708(10)	0,0099(6)	0,0071(7)	0,0190(6)
Bi7	0,0613(9)	0,0394(7)	0,0635(9)	0,0110(6)	0,0121(7)	0,0227(6)
Bi9	0,0630(9)	0,0422(7)	0,0751(10)	0,0013(7)	0,0039(8)	0,0323(7)
Bi10	0,0596(9)	0,0279(6)	0,0700(10)	0,0067(6)	0,0091(7)	0,0190(6)
Bi12	0,0498(8)	0,0396(7)	0,0718(10)	0,0043(6)	0,0099(7)	0,0227(6)
Bi3	0,0659(10)	0,0380(7)	0,0694(10)	0,0166(7)	0,0166(8)	0,0167(7)
Bi8	0,0597(10)	0,0666(10)	0,0715(11)	0,0126(8)	0,0243(8)	0,0269(8)
Bi4	0,0539(9)	0,0506(8)	0,0741(10)	0,0056(7)	0,0151(7)	0,0268(7)
Ce1	0,0480(11)	0,0304(8)	0,0577(12)	0,0093(8)	0,0133(9)	0,0173(8)
Bi11	0,0677(10)	0,0446(7)	0,0661(10)	0,0014(7)	0,0126(8)	0,0293(7)
In1	0,0551(15)	0,0344(11)	0,0619(16)	0,0056(11)	0,0110(12)	0,0203(11)
In2	0,0528(15)	0,0320(11)	0,0675(17)	0,0074(11)	0,0175(13)	0,0225(11)
K2	0,082(7)	0,037(4)	0,075(6)	0,015(4)	0,020(5)	0,021(4)
K3	0,055(5)	0,029(3)	0,067(5)	0,008(3)	0,019(4)	0,017(3)
K1	0,049(5)	0,037(4)	0,079(6)	0,015(4)	0,018(4)	0,019(3)
O1	0,065(18)	0,030(12)	0,11(2)	0,002(14)	0,019(16)	0,028(12)
O15	0,084(19)	0,025(11)	0,056(15)	0,011(10)	0,015(13)	0,023(12)
O5	0,058(17)	0,042(13)	0,10(2)	0,025(14)	0,029(15)	0,029(13)
O13	0,031(12)	0,040(12)	0,084(19)	0,021(12)	0,019(12)	0,008(10)
O18	0,09(2)	0,055(17)	0,08(2)	0,015(16)	0,008(18)	0,037(17)
O6	0,036(12)	0,049(13)	0,073(17)	0,021(12)	0,012(12)	0,029(11)
O2	0,08(2)	0,054(17)	0,10(3)	0,017(17)	0,024(19)	0,020(16)
O16	0,08(2)	0,021(11)	0,11(2)	0,012(13)	0,024(18)	0,016(12)
O3	0,041(15)	0,058(17)	0,12(3)	-0,029(17)	0,001(16)	0,029(13)
O9	0,097(17)	0,043(10)	0,076(15)	0,007(10)	0,018(13)	0,015(11)
O14	0,059(18)	0,052(16)	0,12(3)	0,005(17)	-0,020(17)	0,034(14)
N2	0,037(15)	0,050(16)	0,07(2)	0,015(15)	0,010(14)	0,026(13)
O4	0,065(17)	0,042(13)	0,075(19)	0,016(13)	0,031(15)	0,018(13)
O12	0,08(2)	0,066(17)	0,064(18)	0,008(14)	0,043(15)	0,033(16)
O17	0,09(2)	0,065(18)	0,09(2)	0,020(17)	0,016(18)	0,050(18)
N1	0,06(2)	0,07(2)	0,06(2)	0,026(16)	0,022(16)	0,044(17)
O10	0,097(17)	0,043(10)	0,076(15)	0,007(10)	0,018(13)	0,015(11)
O8	0,12(3)	0,042(14)	0,054(17)	0,002(12)	-0,011(16)	0,032(16)
N3	0,10(3)	0,07(2)	0,06(2)	0,004(19)	0,04(2)	-0,01(2)
O11	0,064(19)	0,056(16)	0,10(2)	0,002(16)	-0,002(17)	0,038(15)
N6	0,07(2)	0,032(15)	0,09(3)	-0,020(16)	-0,03(2)	0,012(16)
N5	0,10(3)	0,017(13)	0,13(4)	0,010(18)	0,00(3)	0,016(17)
N4	0,13(4)	0,07(2)	0,05(2)	0,038(18)	0,04(2)	0,07(3)
O7	0,08(2)	0,058(17)	0,10(2)	0,029(16)	0,035(19)	0,045(17)

[K([2.2.2]Krypt)]₆{[Nd@In₂Bi₁₁](μ – Bi)₂[Nd@In₂Bi₁₁]} (6a)

Verbindung **6a** kristallisiert in Form schwarzer Blöcke.

Summenformel	C ₁₀₈ H ₂₁₆ Bi ₂₄ In ₄ K ₆ N ₁₂ Nd ₂ O ₃₆
Molare Masse /g/mol	8256,81
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å	16,6790(4), 17,9354(4), 20,9471(6)
α , β , γ /°	95,968(2), 100,065(2), 100,242(2)
Zellvolumen <i>V</i> /Å ³	6012,2(3)
Formeleinheit pro Elementarzelle <i>Z</i>	1
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	2,280
Absorptionskoeffizient μ (MoK α) /mm ⁻¹	18,433
Messtemperatur /K	100
Messbereich θ /°	1,42-26,79
Gemessene Reflexe	64332
<i>R</i> _{int}	0,1590
Unabhängige Reflexe	25448
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)	17848
Anzahl der verfeinerten Parameter	806
Maximale Restelektronendichte /e·Å ³	4,20/–2,83
<i>R</i> ₁ für <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>); ωR_2 für alle Reflexe	0,0831; 0,2388
GooF	1,028

Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt, da diese keine Verbesserung brachte. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen, alle übrigen Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Qualität des Datensatzes ist nur mäßig, sodass die Messung wiederholt werden sollte.

Tabelle 7.13: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$	Besetzungsfaktor
Bi1	0,66760(4)	0,56243(4)	0,08265(4)	0,03924(17)	1
Bi2	0,41322(4)	0,59039(4)	0,06375(4)	0,04049(17)	1
Bi6	0,61923(5)	0,81935(4)	0,07065(4)	0,0519(2)	1
Bi12	0,53458(4)	0,66515(4)	-0,12658(4)	0,04033(17)	1
Bi5	0,37913(5)	0,71099(4)	0,15915(4)	0,0496(2)	1
Bi8	0,46354(5)	0,68685(5)	0,29296(4)	0,0551(2)	1
Bi7	0,71769(5)	0,66141(5)	0,31358(4)	0,0527(2)	1
Bi10	0,75881(5)	0,82719(4)	0,18310(5)	0,0558(2)	1
Bi9	0,50846(6)	0,85376(4)	0,16362(5)	0,0562(2)	1
Bi3	0,78958(5)	0,66733(4)	0,19102(4)	0,04719(19)	1
Bi4	0,55158(5)	0,55487(4)	0,28012(4)	0,04909(19)	1
Nd1	0,58403(6)	0,68674(5)	0,17442(5)	0,0402(2)	1
Bi11	0,63447(6)	0,81630(5)	0,29183(5)	0,0594(2)	1
In1	0,56035(8)	0,65729(7)	0,01023(7)	0,0397(3)	1
In2	0,51936(8)	0,49618(7)	0,13797(7)	0,0409(3)	1
K2	0,9598(2)	0,6031(2)	-0,1255(2)	0,0459(9)	1
K3	0,7472(3)	0,7417(3)	0,6072(3)	0,0616(12)	1
K1	0,3408(4)	0,7762(3)	-0,2127(4)	0,0803(18)	1
O4	0,2892(8)	0,7248(7)	-0,1038(9)	0,054(4)	1
O7	0,7876(9)	0,5698(9)	-0,1407(7)	0,052(3)	1
O10	1,1015(9)	0,5810(9)	-0,0445(8)	0,056(4)	1
O8	0,8856(8)	0,6667(8)	-0,0280(8)	0,051(3)	1
O9	0,9926(9)	0,4508(8)	-0,1218(8)	0,055(4)	1
O13	0,6942(10)	0,6177(11)	0,6762(8)	0,064(4)	1
O12	1,0299(9)	0,7421(9)	-0,1667(8)	0,058(4)	1
O11	0,9686(10)	0,6115(10)	-0,2612(8)	0,059(4)	1
O3	0,2484(12)	0,6278(10)	-0,2259(9)	0,071(5)	1
O2	0,5026(17)	0,8655(18)	-0,1727(19)	0,131(8)	1
C10	0,2825(13)	0,6388(11)	-0,1057(13)	0,059(5)	1
H10A	0,3360	0,6246	-0,1059	0,071	1
H10B	0,2609	0,6209	-0,0688	0,071	1
O17	0,5889(14)	0,7270(14)	0,5208(11)	0,091(6)	1
O16	0,9146(13)	0,7956(11)	0,6038(11)	0,085(6)	1
N4	1,0587(10)	0,7296(10)	-0,0214(10)	0,054(4)	1
O14	0,7506(13)	0,7692(13)	0,7393(10)	0,085(6)	1
C21	0,7568(13)	0,5887(14)	-0,0832(13)	0,062(6)	1
H21A	0,7645	0,5506	-0,0543	0,075	1
H21B	0,6977	0,5876	-0,0951	0,075	1
C29	1,1365(16)	0,6323(15)	0,0149(14)	0,067(6)	1
H29A	1,1917	0,6246	0,0327	0,080	1
H29B	1,1020	0,6233	0,0473	0,080	1
C9	0,225(2)	0,609(2)	-0,1668(16)	0,092(5)	1
H9A	0,2130	0,5535	-0,1699	0,111	1
H9B	0,1733	0,6258	-0,1643	0,111	1
N3	0,8640(13)	0,4757(13)	-0,2298(10)	0,065(5)	1
C20	0,7460(15)	0,4946(15)	-0,1745(13)	0,065(6)	1
H20A	0,6864	0,4915	-0,1838	0,078	1
H20B	0,7580	0,4559	-0,1472	0,078	1
C28	1,1031(15)	0,4989(16)	-0,0360(14)	0,068(6)	1
H28A	1,1592	0,4945	-0,0169	0,082	1
H28B	1,0670	0,4824	-0,0063	0,082	1
C24	1,0159(12)	0,7362(15)	0,0301(12)	0,057(5)	1
H24A	1,0418	0,7839	0,0583	0,069	1
H24B	1,0236	0,6950	0,0556	0,069	1
N5	0,6560(15)	0,5897(12)	0,5319(12)	0,074(6)	1
O18	0,6926(16)	0,8777(12)	0,5790(14)	0,101(7)	1
O15	0,8240(16)	0,6638(14)	0,5213(11)	0,099(7)	1
C26	0,9643(18)	0,3970(15)	-0,1815(12)	0,067(6)	1
H26A	0,9980	0,4101	-0,2135	0,081	1
H26B	0,9674	0,3454	-0,1727	0,081	1
C30	1,1406(13)	0,7144(13)	-0,0021(13)	0,058(5)	1
H30A	1,1707	0,7507	0,0357	0,069	1
H30B	1,1707	0,7209	-0,0375	0,069	1
C35	1,0910(14)	0,7946(13)	-0,1208(13)	0,061(5)	1
H35A	1,0982	0,8443	-0,1358	0,073	1
H35B	1,1435	0,7778	-0,1169	0,073	1
C27	1,0768(15)	0,4520(13)	-0,0963(13)	0,062(5)	1
H27A	1,0841	0,4004	-0,0908	0,075	1
H27B	1,1105	0,4706	-0,1268	0,075	1
C25	0,8814(19)	0,4026(14)	-0,2044(13)	0,072(6)	1
H25A	0,8516	0,3946	-0,1690	0,086	1
H25B	0,8573	0,3605	-0,2393	0,086	1

N2	0,3857(14)	0,8827(11)	-0,0902(16)	0,088(8)	1
C22	0,7992(11)	0,6650(13)	-0,0482(11)	0,052(5)	1
H22A	0,7914	0,7035	-0,0767	0,062	1
H22B	0,7753	0,6766	-0,0102	0,062	1
C33	0,9863(17)	0,6893(16)	-0,2758(14)	0,074(8)	1
H33A	1,0005	0,6888	-0,3188	0,089	1
H33B	0,9368	0,7109	-0,2770	0,089	1
C36	1,0653(16)	0,8017(13)	-0,0522(14)	0,064(6)	1
H36A	1,1059	0,8417	-0,0229	0,077	1
H36B	1,0121	0,8175	-0,0571	0,077	1
C38	0,6315(15)	0,5519(16)	0,6363(12)	0,066(6)	1
H38A	0,6256	0,5090	0,6609	0,079	1
H38B	0,5780	0,5665	0,6260	0,079	1
C23	0,9251(12)	0,7347(12)	0,0124(11)	0,050(4)	1
H23A	0,9021	0,7385	0,0518	0,059	1
H23B	0,9158	0,7779	-0,0101	0,059	1
C40	0,7394(17)	0,7030(18)	0,7720(11)	0,073(7)	1
H40A	0,7264	0,7168	0,8144	0,087	1
H40B	0,7906	0,6838	0,7789	0,087	1
C37	0,6589(18)	0,5304(15)	0,5770(12)	0,068(6)	1
H37A	0,6239	0,4824	0,5547	0,081	1
H37B	0,7153	0,5223	0,5879	0,081	1
C11	0,3449(15)	0,7601(14)	-0,0468(14)	0,068(6)	1
H11A	0,3992	0,7484	-0,0485	0,082	1
H11B	0,3266	0,7398	-0,0095	0,082	1
O5	0,215(2)	0,8138(17)	-0,314(2)	0,163(11)	1
C34	1,0538(17)	0,7371(16)	-0,2279(15)	0,076(8)	1
H34A	1,1033	0,7152	-0,2254	0,091	1
H34B	1,0664	0,7878	-0,2406	0,091	1
C39	0,6700(18)	0,6412(18)	0,7319(11)	0,075(8)	1
H39A	0,6590	0,5987	0,7562	0,090	1
H39B	0,6196	0,6612	0,7216	0,090	1
O1	0,4554(18)	0,7822(19)	-0,2991(18)	0,131(8)	1
C19	0,7759(16)	0,4816(15)	-0,2359(12)	0,065(6)	1
H19A	0,7668	0,5231	-0,2607	0,078	1
H19B	0,7421	0,4348	-0,2613	0,078	1
O6	0,269(2)	0,9177(16)	-0,1926(18)	0,163(11)	1
C49	0,577(2)	0,5995(18)	0,5007(14)	0,084(9)	1
H49A	0,5531	0,5553	0,4678	0,101	1
H49B	0,5418	0,5984	0,5332	0,101	1
C18	0,3569(19)	0,9548(14)	-0,092(2)	0,103(11)	1
H18A	0,3603	0,9779	-0,0476	0,123	1
H18B	0,3947	0,9891	-0,1116	0,123	1
C32	0,900(2)	0,5601(15)	-0,3093(11)	0,074(8)	1
H32A	0,8485	0,5771	-0,3087	0,089	1
H32B	0,9120	0,5605	-0,3531	0,089	1
C31	0,894(2)	0,4841(15)	-0,2915(13)	0,079(8)	1
H31A	0,9487	0,4706	-0,2871	0,095	1
H31B	0,8570	0,4482	-0,3266	0,095	1
C6	0,474(2)	0,8923(17)	-0,0646(19)	0,094(8)	1
H6A	0,4853	0,8445	-0,0514	0,112	1
H6B	0,4891	0,9307	-0,0261	0,112	1
C17	0,277(2)	0,9497(15)	-0,1267(18)	0,118(13)	1
H17A	0,2635	1,0003	-0,1251	0,142	1
H17B	0,2378	0,9180	-0,1064	0,142	1
C12	0,3520(17)	0,8439(14)	-0,0381(15)	0,077(8)	1
H12A	0,3878	0,8653	0,0039	0,092	1
H12B	0,2975	0,8551	-0,0369	0,092	1
C43	0,703(2)	0,566(2)	0,4817(15)	0,102(11)	1
H43A	0,6885	0,5919	0,4440	0,122	1
H43B	0,6840	0,5118	0,4677	0,122	1
C44	0,799(2)	0,582(2)	0,501(2)	0,111(7)	1
H44A	0,8170	0,5545	0,5366	0,133	1
H44B	0,8232	0,5668	0,4640	0,133	1
C50	0,571(2)	0,664(2)	0,471(2)	0,123(15)	1
H50A	0,5154	0,6593	0,4454	0,148	1
H50B	0,6103	0,6707	0,4419	0,148	1
C7	0,277(2)	0,6003(19)	-0,3313(17)	0,092(5)	1
H7A	0,3302	0,5888	-0,3133	0,111	1
H7B	0,2555	0,5686	-0,3733	0,111	1
C47	0,950(2)	0,8723(16)	0,6300(18)	0,111(7)	1
H47A	0,9363	0,9050	0,5973	0,133	1
H47B	1,0099	0,8785	0,6405	0,133	1
C16	0,217(3)	0,931(2)	-0,249(3)	0,135(14)	1
H16A	0,1606	0,9201	-0,2407	0,162	1
H16B	0,2305	0,9850	-0,2511	0,162	1
C51	0,584(2)	0,7984(18)	0,4969(14)	0,089(10)	1
H51A	0,5270	0,7956	0,4744	0,107	1
H51B	0,6190	0,8047	0,4648	0,107	1

C42	0,812(3)	0,894(2)	0,750(2)	0,120(10)	1
H42A	0,8483	0,9373	0,7786	0,144	1
H42B	0,7553	0,9019	0,7461	0,144	1
C2	0,441(4)	0,712(3)	-0,343(3)	0,149(11)	1
H2A	0,4490	0,6703	-0,3180	0,179	1
H2B	0,4813	0,7159	-0,3715	0,179	1
C8	0,208(2)	0,579(2)	-0,2783(17)	0,092(5)	1
H8A	0,1533	0,5887	-0,2947	0,111	1
H8B	0,2024	0,5259	-0,2698	0,111	1
C3	0,539(4)	0,813(3)	-0,267(3)	0,149(11)	1
H3A	0,5723	0,8245	-0,2997	0,179	1
H3B	0,5610	0,7743	-0,2439	0,179	1
N6	0,835(2)	0,8910(16)	0,6823(19)	0,119(11)	1
N1	0,288(3)	0,680(2)	-0,3405(18)	0,154(18)	1
C54	0,805(2)	0,953(2)	0,640(3)	0,121(10)	1
H54A	0,8303	1,0033	0,6630	0,145	1
H54B	0,8238	0,9473	0,5988	0,145	1
C15	0,215(3)	0,895(2)	-0,307(3)	0,129(14)	1
H15A	0,2621	0,9198	-0,3236	0,154	1
H15B	0,1651	0,9018	-0,3363	0,154	1
C46	0,934(2)	0,768(2)	0,543(2)	0,099(11)	1
H46A	0,9937	0,7804	0,5471	0,119	1
H46B	0,9098	0,7956	0,5097	0,119	1
C52	0,609(3)	0,870(2)	0,549(2)	0,117(14)	1
H52A	0,6011	0,9150	0,5280	0,140	1
H52B	0,5737	0,8655	0,5811	0,140	1
C5	0,525(3)	0,916(3)	-0,113(3)	0,129(9)	1
H5A	0,5184	0,9667	-0,1222	0,154	1
H5B	0,5827	0,9182	-0,0947	0,154	1
C4	0,549(3)	0,882(3)	-0,221(2)	0,129(9)	1
H4A	0,6075	0,8992	-0,2003	0,154	1
H4B	0,5307	0,9218	-0,2433	0,154	1
C48	0,920(2)	0,896(2)	0,6886(18)	0,111(7)	1
H48A	0,9384	0,8660	0,7220	0,133	1
H48B	0,9474	0,9492	0,7044	0,133	1
C41	0,819(3)	0,827(2)	0,776(2)	0,120(10)	1
H41A	0,8153	0,8339	0,8223	0,144	1
H41B	0,8716	0,8133	0,7727	0,144	1
C45	0,905(3)	0,685(3)	0,521(3)	0,14(2)	1
H45A	0,9145	0,6734	0,4767	0,172	1
H45B	0,9368	0,6569	0,5492	0,172	1
C53	0,715(2)	0,9451(17)	0,626(3)	0,121(10)	1
H53A	0,6918	0,9375	0,6652	0,145	1
H53B	0,6984	0,9889	0,6085	0,145	1
C14	0,209(5)	0,777(3)	-0,368(4)	0,22(3)	1
H14A	0,2547	0,7995	-0,3876	0,266	1
H14B	0,1577	0,7800	-0,3959	0,266	1
C1	0,352(3)	0,693(3)	-0,386(3)	0,141(15)	1
H1A	0,3427	0,7351	-0,4097	0,169	1
H1B	0,3453	0,6475	-0,4168	0,169	1
C13	0,212(3)	0,700(3)	-0,364(4)	0,22(3)	1
H13A	0,1744	0,6814	-0,3358	0,265	1
H13B	0,1904	0,6712	-0,4071	0,265	1

Tabelle 7.14: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	0,0366(3)	0,0326(3)	0,0533(4)	0,0080(3)	0,0132(3)	0,0141(2)
Bi2	0,0361(3)	0,0371(3)	0,0527(4)	0,0090(3)	0,0125(3)	0,0136(3)
Bi6	0,0629(5)	0,0320(3)	0,0661(5)	0,0120(3)	0,0195(4)	0,0142(3)
Bi12	0,0374(3)	0,0354(3)	0,0516(4)	0,0132(3)	0,0111(3)	0,0098(3)
Bi5	0,0461(4)	0,0479(4)	0,0621(5)	0,0063(3)	0,0170(3)	0,0233(3)
Bi8	0,0563(5)	0,0591(5)	0,0548(5)	0,0034(4)	0,0193(4)	0,0190(4)
Bi7	0,0513(4)	0,0514(4)	0,0547(4)	0,0076(3)	0,0074(3)	0,0115(3)
Bi10	0,0552(5)	0,0344(4)	0,0772(6)	0,0064(3)	0,0153(4)	0,0059(3)
Bi9	0,0660(5)	0,0371(4)	0,0723(5)	0,0055(3)	0,0194(4)	0,0238(3)
Bi3	0,0387(4)	0,0405(4)	0,0633(5)	0,0059(3)	0,0105(3)	0,0107(3)

Bi4	0,0518(4)	0,0472(4)	0,0509(4)	0,0122(3)	0,0134(3)	0,0107(3)
Nd1	0,0412(5)	0,0327(4)	0,0502(5)	0,0059(4)	0,0128(4)	0,0131(4)
Bi11	0,0675(5)	0,0470(4)	0,0633(5)	-0,0044(4)	0,0150(4)	0,0155(4)
In1	0,0389(6)	0,0345(6)	0,0510(7)	0,0098(5)	0,0135(5)	0,0144(5)
In2	0,0394(6)	0,0342(6)	0,0528(7)	0,0103(5)	0,0123(6)	0,0112(5)
K2	0,0369(19)	0,048(2)	0,063(2)	0,0180(19)	0,0180(18)	0,0199(17)
K3	0,066(3)	0,066(3)	0,062(3)	0,012(2)	0,018(2)	0,029(2)
K1	0,078(4)	0,052(3)	0,125(5)	0,030(3)	0,038(4)	0,022(3)
O4	0,041(7)	0,031(6)	0,098(11)	0,015(7)	0,019(8)	0,021(5)
O7	0,042(7)	0,064(9)	0,059(8)	0,024(7)	0,021(7)	0,013(6)
O10	0,046(8)	0,053(8)	0,074(10)	0,029(8)	0,004(7)	0,020(6)
O8	0,031(6)	0,051(8)	0,076(10)	0,009(7)	0,010(6)	0,020(6)
O9	0,041(7)	0,049(8)	0,082(10)	0,013(7)	0,019(7)	0,023(6)
O13	0,049(9)	0,094(12)	0,055(9)	0,023(8)	0,013(7)	0,022(8)
O12	0,040(8)	0,060(9)	0,078(10)	0,025(8)	0,020(7)	0,007(7)
O11	0,054(9)	0,077(11)	0,056(9)	0,022(8)	0,016(7)	0,024(8)
O3	0,086(12)	0,065(10)	0,072(11)	0,017(9)	0,029(10)	0,021(9)
O2	0,099(13)	0,133(17)	0,20(2)	0,103(17)	0,058(15)	0,042(12)
C10	0,039(10)	0,034(9)	0,105(15)	0,014(9)	0,007(9)	0,016(8)
O17	0,093(15)	0,105(17)	0,087(14)	0,047(13)	0,006(12)	0,042(13)
O16	0,089(14)	0,075(12)	0,109(15)	0,024(11)	0,047(13)	0,032(11)
N4	0,036(8)	0,050(10)	0,072(11)	0,004(8)	0,014(8)	-0,001(7)
O14	0,085(14)	0,097(15)	0,077(12)	-0,003(11)	0,013(11)	0,041(12)
C21	0,032(10)	0,066(12)	0,094(17)	0,012(11)	0,025(11)	0,009(8)
C29	0,058(13)	0,065(13)	0,085(17)	0,032(13)	0,014(13)	0,022(11)
C9	0,093(12)	0,081(11)	0,096(12)	-0,008(9)	0,009(9)	0,020(10)
N3	0,066(12)	0,077(13)	0,062(12)	0,019(10)	0,027(10)	0,020(10)
C20	0,053(13)	0,067(15)	0,075(15)	0,015(12)	0,013(12)	0,009(11)
C28	0,051(13)	0,085(17)	0,083(13)	0,041(11)	0,011(11)	0,037(12)
C24	0,035(9)	0,074(15)	0,064(13)	0,005(11)	0,013(9)	0,015(10)
N5	0,075(14)	0,060(12)	0,079(14)	-0,013(10)	-0,009(11)	0,024(11)
O18	0,101(17)	0,068(13)	0,15(2)	0,025(13)	0,037(16)	0,042(12)
O15	0,110(17)	0,100(16)	0,094(15)	-0,020(12)	0,061(14)	0,020(13)
C26	0,092(15)	0,062(14)	0,064(14)	0,006(11)	0,039(13)	0,035(13)
C30	0,040(10)	0,056(11)	0,079(15)	0,017(11)	0,004(10)	0,015(9)
C35	0,051(12)	0,053(12)	0,083(14)	0,028(11)	0,014(11)	0,010(10)
C27	0,068(14)	0,053(12)	0,087(13)	0,042(10)	0,033(12)	0,032(10)
C25	0,100(16)	0,050(13)	0,073(16)	-0,006(11)	0,027(14)	0,036(13)
N2	0,063(13)	0,036(10)	0,16(2)	0,018(13)	-0,009(15)	0,016(9)
C22	0,031(9)	0,063(11)	0,068(13)	0,013(9)	0,008(9)	0,025(8)
C33	0,065(15)	0,084(18)	0,077(16)	0,047(15)	0,004(13)	0,012(13)
C36	0,061(13)	0,042(11)	0,098(16)	0,016(11)	0,029(13)	0,016(10)
C38	0,046(12)	0,085(17)	0,064(12)	0,016(12)	-0,001(10)	0,013(11)
C23	0,040(9)	0,047(10)	0,066(13)	0,006(9)	0,026(9)	0,008(8)
C40	0,074(17)	0,11(2)	0,038(11)	0,008(13)	0,020(11)	0,033(16)
C37	0,079(17)	0,061(14)	0,063(13)	0,011(11)	0,008(12)	0,018(12)
C11	0,054(12)	0,056(11)	0,098(17)	0,013(12)	-0,001(12)	0,030(10)
O5	0,16(2)	0,072(12)	0,24(3)	0,015(15)	-0,03(2)	0,054(13)
C34	0,059(15)	0,063(15)	0,11(2)	0,028(15)	0,010(15)	0,008(12)
C39	0,10(2)	0,11(2)	0,045(12)	0,032(13)	0,018(13)	0,071(18)
O1	0,099(13)	0,133(17)	0,20(2)	0,103(17)	0,058(15)	0,042(12)
C19	0,068(15)	0,071(15)	0,058(13)	0,020(11)	0,011(11)	0,017(12)
O6	0,16(2)	0,072(12)	0,24(3)	0,015(15)	-0,03(2)	0,054(13)
C49	0,09(2)	0,09(2)	0,068(16)	-0,012(14)	0,002(15)	0,052(17)
C18	0,073(15)	0,036(11)	0,18(3)	0,009(15)	-0,025(18)	0,012(11)
C32	0,11(2)	0,074(16)	0,043(12)	0,010(11)	0,034(14)	0,003(15)
C31	0,11(2)	0,059(15)	0,064(15)	0,006(12)	0,010(15)	0,015(15)
C6	0,080(18)	0,058(15)	0,13(2)	0,026(16)	-0,004(15)	0,000(13)
C17	0,087(17)	0,035(12)	0,19(3)	-0,024(16)	-0,06(2)	0,015(12)
C12	0,067(14)	0,054(11)	0,096(17)	-0,024(12)	-0,022(13)	0,033(11)
C43	0,12(3)	0,11(3)	0,062(17)	-0,025(17)	0,013(18)	0,03(2)
C44	0,104(16)	0,092(14)	0,128(18)	-0,009(13)	0,035(14)	0,001(12)
C50	0,10(3)	0,10(3)	0,15(4)	0,02(3)	-0,05(3)	0,05(2)
C7	0,093(12)	0,081(11)	0,096(12)	-0,008(9)	0,009(9)	0,020(10)
C47	0,104(16)	0,092(14)	0,128(18)	-0,009(13)	0,035(14)	0,001(12)
C16	0,17(3)	0,056(19)	0,19(4)	0,05(2)	0,04(3)	0,03(2)
C51	0,10(2)	0,09(2)	0,071(17)	0,024(15)	-0,031(16)	0,040(17)
C42	0,14(2)	0,094(18)	0,11(2)	-0,032(16)	0,039(19)	-0,004(19)
C2	0,17(2)	0,15(2)	0,14(2)	0,047(17)	0,088(19)	0,00(2)
C8	0,093(12)	0,081(11)	0,096(12)	-0,008(9)	0,009(9)	0,020(10)
C3	0,17(2)	0,15(2)	0,14(2)	0,047(17)	0,088(19)	0,00(2)
N6	0,14(3)	0,067(17)	0,15(3)	0,013(18)	0,01(2)	0,035(18)
N1	0,26(5)	0,13(3)	0,11(2)	0,06(2)	0,04(3)	0,10(3)
C54	0,098(18)	0,088(18)	0,19(3)	0,020(19)	0,04(2)	0,035(15)
C15	0,15(3)	0,07(2)	0,18(4)	0,06(2)	0,04(3)	0,04(2)
C46	0,08(2)	0,10(3)	0,14(3)	0,04(2)	0,04(2)	0,028(18)
C52	0,14(4)	0,09(2)	0,14(3)	0,05(3)	0,03(3)	0,04(2)
C5	0,112(18)	0,113(17)	0,15(2)	0,054(15)	0,013(16)	-0,010(16)

7.1 Kristallstrukturen

C4	0,112(18)	0,113(17)	0,15(2)	0,054(15)	0,013(16)	-0,010(16)
C48	0,104(16)	0,092(14)	0,128(18)	-0,009(13)	0,035(14)	0,001(12)
C41	0,14(2)	0,094(18)	0,11(2)	-0,032(16)	0,039(19)	-0,004(19)
C45	0,17(5)	0,15(4)	0,17(4)	0,06(4)	0,12(4)	0,08(4)
C53	0,098(18)	0,088(18)	0,19(3)	0,020(19)	0,04(2)	0,035(15)
C14	0,23(5)	0,10(3)	0,29(6)	0,07(4)	-0,08(5)	0,01(3)
C1	0,18(3)	0,13(4)	0,16(4)	0,08(3)	0,08(3)	0,09(3)
C13	0,23(5)	0,10(3)	0,29(6)	0,05(4)	-0,08(5)	0,02(3)

[K([2.2.2]Krypt)]₆{[Nd@In₂Bi₁₁](μ – Bi)₂[Nd@In₂Bi₁₁]} (6b)

Verbindung **6b** kristallisiert in Form schwarzer Blöcke.

Summenformel	C ₁₀₈ H ₂₁₆ Bi ₂₄ In ₄ K ₆ N ₁₂ Nd ₂ O ₃₆
Molare Masse /g/mol	8256,80
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å	16,908(2), 17,850(3), 17,983(3)
α , β , γ /°	93,298(9), 117,441(8), 99,939(8)
Zellvolumen <i>V</i> /Å ³	4685,8(12)
Formeleinheit pro Elementarzelle <i>Z</i>	1
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	2,926
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹	23,650
Messtemperatur /K	100
Messbereich θ /°	2,27-26,94
Gemessene Reflexe	111924
<i>R</i> _{int}	0,1919
Unabhängige Reflexe	20736
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	11831
Anzahl der verfeinerten Parameter	823
Maximale Restelektronendichte /e·Å ³	8,88/–4,57
<i>R</i> ₁ für <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>); ωR_2 für alle Reflexe	0,1360; 0,3648
GooF	1,040
Absorptionskorrektur	Gaussian
min/max	0,2839/0,7455

Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen, alle übrigen Atome wurden anisotrop verfeinert. Der Kristall ist vermutlich verzwilligt, wobei das Zwillingsgesetz nicht gefunden werden konnte. Die Qualität des Datensatzes ist nur mäßig, sodass die Messung wiederholt werden sollte.

Tabelle 7.15: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$	Besetzungsfaktor
Bi2	0,05917(10)	0,90668(9)	0,41641(11)	0,0283(4)	1
Bi1	-0,19863(10)	0,94076(9)	0,39255(11)	0,0286(4)	1
Bi5	0,04623(12)	0,78630(10)	0,28702(13)	0,0355(4)	1
Bi12	0,01268(12)	0,83082(9)	0,65607(12)	0,0335(4)	1
Bi3	-0,36620(12)	0,84494(11)	0,24416(14)	0,0429(5)	1
Bi6	-0,16191(14)	0,67920(9)	0,39296(15)	0,0432(5)	1
Nd1	-0,15896(15)	0,81612(13)	0,26770(16)	0,0288(5)	1
Bi10	-0,08952(14)	0,64408(10)	0,27409(14)	0,0430(5)	1
Bi9	-0,08792(14)	0,81777(12)	0,11624(13)	0,0447(5)	1
Bi4	-0,15153(16)	0,95658(13)	0,14565(14)	0,0497(5)	1
Bi7	-0,34377(14)	0,68117(12)	0,24723(17)	0,0542(6)	1
Bi8	-0,33522(15)	0,85653(15)	0,09106(14)	0,0556(6)	1
Bi11	-0,26465(16)	0,69462(14)	0,10675(16)	0,0603(7)	1
In1	-0,0687(2)	0,84008(16)	0,4800(2)	0,0297(7)	1
In2	-0,0700(2)	1,00706(17)	0,3290(2)	0,0327(7)	1
K2	0,4006(7)	1,1064(6)	0,3380(8)	0,045(3)	1
K1	0,2438(9)	0,7263(7)	0,7608(8)	0,049(3)	1
K3	-0,2488(10)	0,5221(8)	0,8012(10)	0,066(4)	1
O15	-0,419(3)	0,553(3)	0,690(4)	0,093(13)	1
O16	-0,393(3)	0,477(3)	0,833(4)	0,088(12)	1
O14	-0,141(5)	0,617(3)	0,954(4)	0,117(17)	1
O13	-0,131(4)	0,673(3)	0,812(4)	0,088(11)	1
O8	0,383(2)	1,167(2)	0,480(2)	0,051(8)	1
N1	0,151(3)	0,620(2)	0,599(3)	0,052(7)	1
O7	0,228(2)	1,083(3)	0,329(3)	0,068(9)	1
O12	0,475(4)	1,251(3)	0,309(4)	0,086(10)	1
O18	-0,184(4)	0,390(3)	0,835(4)	0,087(10)	1
O10	0,578(4)	1,072(4)	0,436(4)	0,104(11)	1
O11	0,352(4)	1,135(4)	0,171(3)	0,099(13)	1
O17	-0,219(3)	0,443(3)	0,677(4)	0,080(11)	1
O9	0,398(4)	0,936(4)	0,294(4)	0,112(13)	1
O1	0,255(2)	0,7790(19)	0,621(2)	0,041(6)	1
O2	0,359(3)	0,869(2)	0,788(3)	0,066(10)	1
C1	0,170(3)	0,654(3)	0,544(4)	0,044(6)	1
H1A	0,1252	0,6252	0,4867	0,053	1
H1B	0,2310	0,6477	0,5549	0,053	1
C21	0,226(3)	1,092(3)	0,403(4)	0,047(6)	1
H21A	0,1626	1,0878	0,3927	0,057	1
H21B	0,2506	1,0511	0,4367	0,057	1
C22	0,277(3)	1,160(3)	0,446(4)	0,047(6)	1
H22A	0,2659	1,1714	0,4943	0,057	1
H22B	0,2570	1,1990	0,4083	0,057	1
C51	-0,166(4)	0,388(4)	0,703(5)	0,070(8)	1
H51A	-0,1002	0,4148	0,7353	0,084	1
H51B	-0,1748	0,3547	0,6529	0,084	1
C2	0,168(3)	0,742(3)	0,543(2)	0,044(6)	1
H2A	0,1692	0,7593	0,4914	0,053	1
H2B	0,1143	0,7538	0,5451	0,053	1
C27	0,487(6)	0,927(5)	0,320(6)	0,109(13)	1
H27A	0,5047	0,9420	0,2761	0,130	1
H27B	0,4877	0,8720	0,3224	0,130	1
C3	0,263(3)	0,864(3)	0,631(3)	0,051(7)	1
H3A	0,2636	0,8836	0,5805	0,061	1
H3B	0,2112	0,8764	0,6359	0,061	1
C40	-0,069(5)	0,673(3)	0,954(4)	0,108(17)	1
H40A	-0,0294	0,6479	0,9396	0,130	1
H40B	-0,0312	0,7052	1,0110	0,130	1
C4	0,349(3)	0,898(3)	0,707(4)	0,051(7)	1
H4A	0,3546	0,9546	0,7144	0,061	1
H4B	0,3998	0,8886	0,6976	0,061	1
O6	0,370(3)	0,671(3)	0,901(4)	0,085(12)	1
C13	0,176(3)	0,544(3)	0,605(4)	0,051(8)	1
H13A	0,1490	0,5146	0,5477	0,061	1
H13B	0,1499	0,5146	0,6371	0,061	1
C7	0,052(4)	0,611(3)	0,569(4)	0,050(8)	1
H7A	0,0178	0,5734	0,5161	0,060	1
H7B	0,0360	0,6614	0,5546	0,060	1
C14	0,282(4)	0,554(4)	0,651(5)	0,065(10)	1
H14A	0,2970	0,5021	0,6572	0,078	1
H14B	0,3075	0,5782	0,6165	0,078	1
N2	0,349(4)	0,831(4)	0,929(4)	0,076(9)	1

C9	0,048(5)	0,620(4)	0,781(4)	0,073(11)	1
H9A	-0,0173	0,5945	0,7581	0,087	1
H9B	0,0849	0,5830	0,8102	0,087	1
O4	0,165(3)	0,728(3)	0,867(3)	0,087(11)	1
C38	-0,178(5)	0,710(4)	0,739(4)	0,085(10)	1
H38A	-0,1389	0,7598	0,7435	0,102	1
H38B	-0,2350	0,7199	0,7371	0,102	1
C52	-0,193(4)	0,335(4)	0,764(5)	0,070(8)	1
H52A	-0,2562	0,3034	0,7315	0,084	1
H52B	-0,1508	0,2994	0,7869	0,084	1
O3	0,065(3)	0,638(3)	0,709(3)	0,080(10)	1
C34	0,476(5)	1,249(4)	0,238(5)	0,081(11)	1
H34A	0,5220	1,2196	0,2404	0,097	1
H34B	0,4980	1,3023	0,2318	0,097	1
C47	-0,374(5)	0,480(5)	0,919(6)	0,090(12)	1
H47A	-0,4296	0,4665	0,9249	0,108	1
H47B	-0,3345	0,5293	0,9548	0,108	1
C23	0,440(4)	1,233(4)	0,534(5)	0,074(12)	1
H23A	0,4327	1,2387	0,5849	0,089	1
H23B	0,4270	1,2783	0,5050	0,089	1
C50	-0,196(5)	0,494(4)	0,629(6)	0,087(12)	1
H50A	-0,1437	0,5372	0,6658	0,104	1
H50B	-0,1819	0,4674	0,5883	0,104	1
C46	-0,498(6)	0,496(5)	0,762(6)	0,12(2)	1
H46A	-0,5494	0,4546	0,7543	0,143	1
H46B	-0,5055	0,5459	0,7813	0,143	1
C10	0,070(5)	0,687(5)	0,841(5)	0,082(12)	1
H10A	0,0647	0,6715	0,8903	0,099	1
H10B	0,0275	0,7207	0,8141	0,099	1
O5	0,326(3)	0,600(3)	0,735(3)	0,071(9)	1
C33	0,388(6)	1,215(5)	0,160(6)	0,102(14)	1
H33A	0,3981	1,2111	0,1095	0,123	1
H33B	0,3437	1,2472	0,1504	0,123	1
C49	-0,276(4)	0,521(3)	0,586(5)	0,093(14)	1
H49A	-0,3308	0,4796	0,5711	0,112	1
H49B	-0,2811	0,5381	0,5328	0,112	1
C39	-0,116(7)	0,720(4)	0,890(4)	0,115(15)	1
H39A	-0,0769	0,7716	0,9012	0,137	1
H39B	-0,1744	0,7247	0,8879	0,137	1
C28	0,565(6)	0,979(5)	0,413(6)	0,100(12)	1
H28A	0,5523	0,9553	0,4565	0,121	1
H28B	0,6247	0,9701	0,4230	0,121	1
C44	-0,438(5)	0,553(4)	0,608(6)	0,080(12)	1
H44A	-0,4961	0,5697	0,5758	0,096	1
H44B	-0,4454	0,5005	0,5808	0,096	1
C15	0,328(4)	0,554(3)	0,795(4)	0,059(9)	1
H15A	0,3480	0,5070	0,7879	0,070	1
H15B	0,2659	0,5392	0,7904	0,070	1
C16	0,393(4)	0,601(3)	0,879(4)	0,056(9)	1
H16A	0,3996	0,5687	0,9236	0,067	1
H16B	0,4534	0,6158	0,8817	0,067	1
C26	0,320(7)	0,902(6)	0,222(7)	0,116(15)	1
H26A	0,3362	0,8989	0,1763	0,139	1
H26B	0,3044	0,8478	0,2310	0,139	1
C17	0,428(5)	0,722(3)	0,999(6)	0,097(15)	1
H17A	0,4247	0,6890	1,0410	0,116	1
H17B	0,4926	0,7414	1,0149	0,116	1
C43	-0,362(4)	0,607(3)	0,605(5)	0,078(11)	1
H43A	-0,3799	0,6103	0,5447	0,094	1
H43B	-0,3560	0,6585	0,6327	0,094	1
C20	0,158(4)	1,013(5)	0,269(5)	0,092(13)	1
H20A	0,1711	0,9670	0,2967	0,110	1
H20B	0,0971	1,0181	0,2595	0,110	1
C11	0,194(5)	0,810(4)	0,917(5)	0,083(13)	1
H11A	0,2033	0,8039	0,9743	0,100	1
H11B	0,1414	0,8338	0,8896	0,100	1
N3	0,227(4)	0,996(4)	0,181(4)	0,102(8)	1
C37	-0,203(4)	0,652(3)	0,654(5)	0,085(10)	1
H37A	-0,2259	0,6785	0,6034	0,102	1
H37B	-0,1476	0,6351	0,6596	0,102	1
C36	0,559(4)	1,286(2)	0,450(4)	0,110(12)	1
H36A	0,5025	1,3011	0,4416	0,132	1
H36B	0,6098	1,3247	0,4971	0,132	1
C35	0,566(5)	1,302(5)	0,384(6)	0,096(12)	1
H35A	0,6208	1,2878	0,3849	0,115	1
H35B	0,5700	1,3575	0,3799	0,115	1
C25	0,259(6)	0,921(5)	0,198(7)	0,115(14)	1

H26Z	0,2316	0,9007	0,2335	0,139	1
H26D	0,2211	0,8877	0,1420	0,139	1
C30	0,642(5)	1,187(4)	0,506(6)	0,115(9)	1
H30A	0,6527	1,1903	0,4567	0,138	1
H30B	0,6941	1,2227	0,5546	0,138	1
C42	-0,176(5)	0,526(5)	1,020(6)	0,088(13)	1
H42A	-0,2181	0,5612	1,0067	0,105	1
H42B	-0,1709	0,5069	1,0720	0,105	1
C6	0,435(4)	0,892(5)	0,942(5)	0,095(13)	1
H6A	0,4488	0,9375	0,9838	0,114	1
H6B	0,4892	0,8697	0,9605	0,114	1
N6	-0,224(5)	0,463(4)	0,957(5)	0,087(12)	1
C53	-0,210(7)	0,348(3)	0,891(5)	0,103(13)	1
H53A	-0,2766	0,3281	0,8557	0,123	1
H53B	-0,1826	0,3026	0,8959	0,123	1
C29	0,647(6)	1,110(4)	0,526(7)	0,115(9)	1
H29A	0,6250	1,0973	0,5676	0,138	1
H29B	0,7082	1,0993	0,5454	0,138	1
C48	-0,318(5)	0,409(5)	0,934(6)	0,086(13)	1
H48A	-0,3160	0,3827	0,9817	0,103	1
H48B	-0,3421	0,3709	0,8822	0,103	1
C41	-0,095(6)	0,572(5)	1,044(6)	0,102(18)	1
H41A	-0,0486	0,5437	1,0461	0,122	1
H41B	-0,0717	0,6066	1,0981	0,122	1
C5	0,410(6)	0,911(5)	0,868(5)	0,090(15)	1
H5A	0,4682	0,9352	0,8696	0,108	1
H5B	0,3789	0,9530	0,8670	0,108	1
C8	0,020(5)	0,585(4)	0,634(5)	0,065(10)	1
H8A	-0,0468	0,5806	0,6088	0,078	1
H8B	0,0328	0,5342	0,6466	0,078	1
C18	0,383(5)	0,785(3)	0,997(5)	0,091(13)	1
H18A	0,3293	0,7637	1,0044	0,109	1
H18B	0,4256	0,8224	1,0488	0,109	1
C54	-0,197(7)	0,371(5)	0,975(5)	0,107(14)	1
H54A	-0,1335	0,3748	1,0200	0,128	1
H54B	-0,2406	0,3369	0,9876	0,128	1
N5	-0,271(4)	0,588(3)	0,645(3)	0,088(11)	1
N4	0,558(4)	1,217(4)	0,487(4)	0,102(8)	1
C24	0,548(4)	1,225(5)	0,561(4)	0,095(11)	1
H24A	0,5927	1,2713	0,6002	0,114	1
H24B	0,5614	1,1796	0,5899	0,114	1
C45	-0,492(2)	0,498(4)	0,683(5)	0,119(18)	1
H45A	-0,4876	0,4462	0,6647	0,143	1
H45B	-0,5499	0,5080	0,6391	0,143	1
C12	0,286(4)	0,873(3)	0,929(3)	0,103(14)	1
H12A	0,2690	0,9038	0,8816	0,124	1
H12B	0,3136	0,9090	0,9829	0,124	1
C19	0,153(5)	0,998(5)	0,188(5)	0,096(12)	1
H19A	0,1094	0,9476	0,1591	0,116	1
H19B	0,1243	1,0373	0,1548	0,116	1
C32	0,267(5)	1,102(4)	0,100(5)	0,14(2)	1
H32A	0,2729	1,0992	0,0477	0,165	1
H32B	0,2211	1,1322	0,0940	0,165	1
C31	0,243(4)	1,026(4)	0,118(2)	0,119(15)	1
H31A	0,1867	1,0012	0,0647	0,143	1
H31B	0,2909	1,0009	0,1181	0,143	1

Tabelle 7.16: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi2	0,0226(7)	0,0253(8)	0,0438(10)	0,0114(7)	0,0188(7)	0,0110(6)
Bi1	0,0258(8)	0,0237(7)	0,0460(10)	0,0096(7)	0,0224(7)	0,0127(6)
Bi5	0,0331(9)	0,0329(9)	0,0538(11)	0,0128(8)	0,0267(8)	0,0207(7)
Bi12	0,0375(9)	0,0254(8)	0,0502(11)	0,0186(7)	0,0273(8)	0,0150(7)
Bi3	0,0237(8)	0,0423(10)	0,0638(13)	0,0014(9)	0,0205(9)	0,0134(7)
Bi6	0,0477(10)	0,0184(8)	0,0785(15)	0,0156(8)	0,0406(11)	0,0103(7)
Nd1	0,0265(11)	0,0224(10)	0,0433(14)	0,0083(9)	0,0182(10)	0,0141(9)
Bi10	0,0483(11)	0,0234(8)	0,0672(14)	0,0086(8)	0,0315(10)	0,0199(8)
Bi9	0,0473(11)	0,0554(12)	0,0401(11)	0,0081(9)	0,0231(9)	0,0265(9)
Bi4	0,0636(13)	0,0579(13)	0,0491(12)	0,0276(10)	0,0336(11)	0,0404(11)
Bi7	0,0365(10)	0,0333(10)	0,0926(18)	-0,0011(10)	0,0339(11)	0,0021(8)
Bi8	0,0455(11)	0,0775(16)	0,0404(12)	0,0083(10)	0,0094(9)	0,0391(11)
Bi11	0,0457(12)	0,0587(14)	0,0660(15)	-0,0176(11)	0,0205(11)	0,0139(10)
In1	0,0306(15)	0,0226(14)	0,0457(19)	0,0134(13)	0,0234(15)	0,0126(12)
In2	0,0310(15)	0,0235(14)	0,054(2)	0,0145(14)	0,0254(16)	0,0141(12)
K2	0,043(6)	0,048(6)	0,063(8)	0,026(5)	0,033(6)	0,026(5)
K1	0,058(7)	0,049(7)	0,063(8)	0,027(6)	0,039(6)	0,032(6)
K3	0,073(9)	0,056(8)	0,095(11)	0,023(7)	0,055(9)	0,025(7)
O15	0,07(2)	0,07(2)	0,15(3)	0,08(2)	0,04(2)	0,037(18)
O16	0,07(2)	0,09(3)	0,13(3)	0,05(3)	0,06(2)	0,03(2)
O14	0,16(4)	0,07(3)	0,12(3)	0,02(2)	0,07(3)	0,03(3)
O13	0,09(2)	0,046(19)	0,14(2)	0,050(16)	0,07(2)	0,011(18)
O8	0,033(11)	0,077(19)	0,064(19)	0,003(15)	0,036(13)	0,027(11)
N1	0,042(13)	0,034(14)	0,093(19)	0,023(14)	0,038(15)	0,016(12)
O7	0,031(15)	0,11(2)	0,077(18)	0,032(15)	0,037(15)	0,007(15)
O12	0,09(2)	0,09(2)	0,14(2)	0,06(2)	0,089(18)	0,052(18)
O18	0,09(2)	0,08(2)	0,11(3)	0,027(16)	0,05(2)	0,05(2)
O10	0,10(2)	0,14(2)	0,14(2)	0,107(18)	0,094(18)	0,07(2)
O11	0,10(2)	0,15(3)	0,10(3)	0,07(2)	0,08(2)	0,02(2)
O17	0,060(19)	0,06(2)	0,13(3)	0,035(16)	0,040(19)	0,048(16)
O9	0,12(2)	0,13(3)	0,14(3)	0,12(2)	0,079(19)	0,07(2)
O1	0,030(12)	0,046(11)	0,069(17)	0,026(11)	0,033(11)	0,032(10)
O2	0,06(2)	0,043(18)	0,077(15)	0,031(13)	0,014(15)	0,021(16)
C1	0,030(11)	0,038(11)	0,083(16)	0,026(10)	0,034(10)	0,030(9)
C21	0,028(10)	0,066(16)	0,076(15)	0,051(12)	0,037(11)	0,030(10)
C22	0,028(10)	0,066(16)	0,076(15)	0,051(12)	0,037(11)	0,030(10)
C51	0,054(16)	0,072(17)	0,12(2)	0,034(13)	0,054(15)	0,056(14)
C2	0,030(11)	0,038(11)	0,083(16)	0,026(10)	0,034(10)	0,030(9)
C27	0,12(2)	0,13(2)	0,14(3)	0,117(18)	0,09(2)	0,07(2)
C3	0,036(13)	0,053(12)	0,070(14)	0,018(11)	0,020(11)	0,039(11)
C40	0,15(4)	0,04(3)	0,13(2)	0,02(2)	0,06(3)	0,03(2)
C4	0,036(13)	0,053(12)	0,070(14)	0,018(11)	0,020(11)	0,039(11)
O6	0,07(2)	0,06(2)	0,12(2)	0,030(16)	0,03(2)	0,044(17)
C13	0,047(15)	0,044(17)	0,11(2)	0,037(16)	0,064(15)	0,029(14)
C7	0,052(15)	0,04(2)	0,09(2)	0,026(18)	0,053(17)	0,033(14)
C14	0,048(17)	0,06(2)	0,11(2)	0,037(18)	0,05(2)	0,029(16)
N2	0,08(2)	0,09(2)	0,08(2)	0,016(17)	0,059(19)	0,021(15)
C9	0,08(2)	0,08(2)	0,07(2)	0,069(16)	0,04(2)	0,035(19)
O4	0,08(2)	0,12(2)	0,09(3)	0,00(2)	0,06(2)	0,042(17)
C38	0,088(17)	0,045(15)	0,14(2)	0,045(13)	0,065(18)	0,030(14)
C52	0,054(16)	0,072(17)	0,12(2)	0,034(13)	0,054(15)	0,056(14)
O3	0,09(2)	0,09(2)	0,08(2)	0,054(15)	0,051(19)	0,02(2)
C34	0,08(2)	0,08(2)	0,15(2)	0,07(2)	0,092(19)	0,058(18)
C47	0,08(2)	0,09(3)	0,13(3)	0,04(3)	0,07(2)	0,03(2)
C23	0,051(14)	0,10(3)	0,09(3)	0,00(2)	0,051(17)	-0,004(17)
C50	0,08(2)	0,07(2)	0,13(3)	0,035(18)	0,05(2)	0,045(18)
C46	0,08(3)	0,10(4)	0,18(4)	0,10(4)	0,06(3)	0,02(3)
O10	0,07(2)	0,12(3)	0,09(2)	0,05(2)	0,05(2)	0,053(19)
C5	0,067(18)	0,06(2)	0,11(2)	0,043(15)	0,056(16)	0,027(16)
C33	0,09(3)	0,12(3)	0,14(2)	0,08(3)	0,08(2)	0,05(2)
C49	0,09(2)	0,047(17)	0,15(3)	0,037(16)	0,05(2)	0,051(17)
C39	0,13(3)	0,04(2)	0,14(2)	0,019(18)	0,04(3)	0,01(2)
C28	0,10(2)	0,14(2)	0,14(3)	0,10(2)	0,104(19)	0,07(2)
C44	0,065(19)	0,04(2)	0,14(3)	0,04(2)	0,05(2)	0,032(17)
C15	0,06(2)	0,046(19)	0,12(2)	0,044(14)	0,077(19)	0,034(17)
C16	0,06(2)	0,045(18)	0,11(2)	0,064(15)	0,064(18)	0,035(15)
C26	0,11(2)	0,14(3)	0,14(3)	0,10(3)	0,09(2)	0,04(2)
C17	0,09(3)	0,05(2)	0,13(3)	0,019(18)	0,04(2)	-0,012(19)
C43	0,085(17)	0,03(2)	0,13(3)	0,03(2)	0,06(2)	0,029(15)
C20	0,05(2)	0,14(3)	0,09(2)	0,013(19)	0,054(18)	-0,03(2)
C11	0,09(2)	0,10(3)	0,10(3)	0,01(2)	0,07(2)	0,069(17)
N3	0,074(13)	0,146(18)	0,132(17)	0,039(15)	0,085(13)	0,021(13)
C37	0,088(17)	0,045(15)	0,14(2)	0,045(13)	0,065(18)	0,030(14)
C36	0,09(3)	0,14(3)	0,15(2)	0,04(2)	0,09(2)	0,03(2)

7.1 Kristallstrukturen

C35	0,09(2)	0,11(3)	0,16(3)	0,05(2)	0,10(2)	0,04(2)
C25	0,10(2)	0,15(3)	0,13(3)	0,05(2)	0,08(2)	0,03(2)
C30	0,080(17)	0,17(2)	0,16(2)	0,070(19)	0,101(15)	0,040(15)
C42	0,09(3)	0,09(2)	0,12(3)	0,02(2)	0,07(3)	0,04(2)
C6	0,08(2)	0,10(3)	0,079(16)	0,03(2)	0,03(2)	0,00(2)
N6	0,09(2)	0,08(2)	0,14(3)	0,028(19)	0,08(3)	0,025(18)
C53	0,13(3)	0,09(3)	0,11(3)	0,02(2)	0,07(3)	0,05(3)
C29	0,080(17)	0,17(2)	0,16(2)	0,070(19)	0,101(15)	0,040(15)
C48	0,08(2)	0,10(3)	0,13(3)	0,06(2)	0,08(2)	0,030(18)
C41	0,09(3)	0,10(3)	0,12(4)	0,02(2)	0,06(3)	0,02(2)
C5	0,09(3)	0,08(3)	0,076(16)	0,022(17)	0,03(2)	-0,01(2)
C8	0,07(2)	0,07(2)	0,10(2)	0,047(17)	0,058(19)	0,04(2)
C18	0,10(3)	0,06(2)	0,09(3)	0,011(16)	0,04(2)	-0,002(19)
C54	0,13(3)	0,11(3)	0,12(4)	0,03(2)	0,08(3)	0,08(3)
N5	0,078(17)	0,058(17)	0,15(3)	0,029(16)	0,071(19)	0,026(13)
N4	0,074(13)	0,146(18)	0,132(17)	0,039(15)	0,085(13)	0,021(13)
C24	0,048(13)	0,14(3)	0,11(2)	0,01(2)	0,059(18)	-0,006(19)
C45	0,08(3)	0,10(3)	0,17(3)	0,09(3)	0,04(2)	0,02(2)
C12	0,10(2)	0,11(2)	0,11(3)	0,00(2)	0,05(2)	0,041(16)
C19	0,060(19)	0,15(3)	0,10(2)	0,01(2)	0,059(19)	-0,001(19)
C32	0,11(3)	0,16(3)	0,13(3)	0,07(3)	0,06(2)	0,02(3)
C31	0,09(3)	0,16(3)	0,14(3)	0,06(2)	0,09(2)	0,01(2)

[K([2.2.2]Krypt)]₄[Ce@In₂Bi₁₁]2, 5· en · tol (7)****

Verbindung **7** kristallisiert in Form schwarzer Blöcke.

Summenformel	C ₈₄ H ₁₅₀ Bi ₁₁ CeIn ₂ K ₄ N ₁₃ O ₂₄
Molare Masse /g/mol	4561,41
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å	15,2973(8), 16,3209(9), 27,0206(16)
α , β , γ /°	84,373(5), 88,171(5), 69,682(4)
Zellvolumen <i>V</i> /Å ³	6295,9(6)
Formeleinheit pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	2,406
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹	16,348
Messtemperatur /K	100
Messbereich θ /°	1,34-26,82
Gemessene Reflexe	59217
R_{int}	0,2545
Unabhängige Reflexe	26685
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6637
Anzahl der verfeinerten Parameter	651
Maximale Restelektronendichte /e·Å ³	2,72/−1,77
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe	0,0889; 0,2199
Goof	0,796

Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt, da diese keine Verbesserung brachte. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Lediglich die Bismut-, Indium-, Cer- und Kalium-Atome konnten anisotrop verfeinert werden. Die Qualität des Datensatzes ist nur mäßig, sodass die Messung wiederholt werden sollte.

Tabelle 7.17: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$	Besetzungsfaktor
Ce1	0,74562(13)	0,82237(14)	0,25809(8)	0,0377(5)	1
Bi1	0,77839(11)	0,67011(12)	0,35671(7)	0,0606(9)	0,787(15)
Bi2	0,70104(14)	0,85290(15)	0,38227(9)	0,0585(11)	0,354(14)
Bi3	0,86780(13)	0,89022(14)	0,33829(7)	0,0721(10)	0,834(15)
Bi4	0,95251(15)	0,70449(16)	0,31791(11)	0,0624(14)	0,126(14)
In1	0,77839(11)	0,67011(12)	0,35671(7)	0,0606(9)	0,213(15)
In2	0,70104(14)	0,85290(15)	0,38227(9)	0,0585(11)	0,646(14)
In3	0,86780(13)	0,89022(14)	0,33829(7)	0,0721(10)	0,166(15)
In4	0,95251(15)	0,70449(16)	0,31791(11)	0,0624(14)	0,874(14)
Bi5	0,66750(10)	0,64598(10)	0,27441(6)	0,0563(5)	1
Bi6	0,54376(10)	0,94858(11)	0,31386(7)	0,0701(5)	1
Bi7	0,81984(10)	1,00181(10)	0,24214(6)	0,0577(5)	1
Bi8	0,94646(10)	0,69136(11)	0,20850(7)	0,0685(5)	1
Bi9	0,77389(11)	0,65750(11)	0,17969(7)	0,0652(5)	1
Bi10	0,52149(10)	0,82303(12)	0,24570(7)	0,0645(5)	1
Bi11	0,61368(11)	1,03809(11)	0,22715(8)	0,0714(6)	1
Bi12	0,87043(10)	0,87750(10)	0,16041(6)	0,0535(4)	1
Bi13	0,64826(10)	0,87858(12)	0,15421(6)	0,0626(5)	1
K1	0,6555(4)	1,2771(5)	0,4863(3)	0,0367(18)	1
K2	1,0918(4)	1,2364(5)	0,3842(3)	0,047(2)	1
K3	0,3282(5)	0,7043(6)	0,0210(3)	0,064(3)	1
K4	1,1374(7)	1,2097(8)	0,1008(4)	0,090(3)	1
O4	0,6965(13)	1,0953(14)	0,4979(8)	0,041(5)	1
O2	0,5164(13)	1,3246(14)	0,5595(8)	0,038(5)	1
O3	0,6974(14)	1,1784(15)	0,4019(9)	0,050(6)	1
O1	0,4700(14)	1,3858(15)	0,4573(9)	0,046(6)	1
N2	0,6917(15)	1,1827(16)	0,5854(10)	0,034(6)	1
O6	0,8025(15)	1,2852(16)	0,5444(10)	0,058(7)	1
O5	0,7427(15)	1,4024(16)	0,4567(10)	0,057(7)	1
C5	0,5283(18)	1,261(2)	0,6005(12)	0,034(8)	1
H5A	0,5150	1,2111	0,5903	0,041	1
H5B	0,4846	1,2856	0,6265	0,041	1
N1	0,624(2)	1,373(2)	0,3846(13)	0,076(10)	1
C15	0,826(2)	1,391(3)	0,4883(15)	0,056(10)	1
H15A	0,8790	1,3442	0,4767	0,067	1
H15B	0,8401	1,4443	0,4844	0,067	1
C12	0,694(2)	1,090(2)	0,5881(12)	0,057(10)	1
H12A	0,6306	1,0888	0,5910	0,069	1
H12B	0,7284	1,0565	0,6173	0,069	1
C2	0,459(2)	1,446(2)	0,4164(13)	0,049(9)	1
H2A	0,4781	1,4938	0,4249	0,059	1
H2B	0,3938	1,4704	0,4070	0,059	1
C6	0,625(2)	1,231(2)	0,6201(14)	0,052(9)	1
H6A	0,6400	1,2818	0,6273	0,062	1
H6B	0,6288	1,1944	0,6510	0,062	1
C10	0,730(2)	1,052(2)	0,4567(13)	0,043(9)	1
H10A	0,7262	0,9938	0,4621	0,052	1
H10B	0,7958	1,0449	0,4532	0,052	1
C9	0,678(2)	1,099(2)	0,4057(12)	0,043(8)	1
H9A	0,7041	1,0646	0,3779	0,051	1
H9B	0,6118	1,1096	0,4078	0,051	1
C3	0,417(2)	1,422(2)	0,5003(13)	0,044(9)	1
H3A	0,4421	1,4643	0,5122	0,053	1
H3B	0,3528	1,4532	0,4910	0,053	1
C4	0,423(2)	1,357(2)	0,5377(14)	0,056(10)	1
H4A	0,4102	1,3090	0,5243	0,068	1
H4B	0,3768	1,3794	0,5631	0,068	1
C1	0,516(2)	1,405(3)	0,3729(15)	0,065(11)	1
H1A	0,5019	1,4476	0,3439	0,078	1
H1B	0,4991	1,3556	0,3653	0,078	1
C8	0,664(3)	1,212(2)	0,3543(16)	0,082(13)	1
H8A	0,5995	1,2188	0,3508	0,099	1
H8B	0,7011	1,1765	0,3293	0,099	1
C17	0,807(2)	1,262(2)	0,5948(14)	0,050(9)	1
H17A	0,7599	1,3069	0,6119	0,060	1
H17B	0,8679	1,2561	0,6076	0,060	1
C14	0,733(3)	1,436(3)	0,4003(16)	0,067(11)	1
H14A	0,7465	1,4901	0,3951	0,081	1
H14B	0,7776	1,3927	0,3812	0,081	1
C7	0,678(3)	1,309(3)	0,3511(18)	0,085(14)	1
H7A	0,7437	1,2985	0,3570	0,102	1
H7B	0,6644	1,3358	0,3173	0,102	1

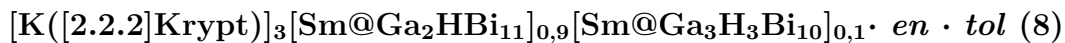
C11	0,739(2)	1,048(2)	0,5416(13)	0,043(8)	1
H11A	0,8044	1,0429	0,5411	0,051	1
H11B	0,7370	0,9890	0,5429	0,051	1
C18	0,790(3)	1,175(3)	0,6028(17)	0,072(12)	1
H18A	0,7976	1,1542	0,6378	0,087	1
H18B	0,8370	1,1319	0,5846	0,087	1
C13	0,644(3)	1,450(3)	0,3847(18)	0,078(13)	1
H13A	0,6348	1,4797	0,3513	0,093	1
H13B	0,5997	1,4886	0,4063	0,093	1
C16	0,813(3)	1,371(3)	0,5358(16)	0,071(12)	1
H16A	0,7572	1,4158	0,5472	0,085	1
H16B	0,8654	1,3717	0,5548	0,085	1
C100	0,530(4)	1,433(4)	0,227(2)	0,113(18)	1
H100	0,4710	1,4744	0,2327	0,135	1
C105	0,541(3)	1,345(4)	0,231(2)	0,100(16)	1
C106	0,452(5)	1,313(5)	0,246(3)	0,18(3)	1
H10Z	0,4017	1,3434	0,2234	0,268	1
H10D	0,4324	1,3272	0,2793	0,268	1
H10E	0,4700	1,2513	0,2444	0,268	1
C104	0,628(3)	1,281(3)	0,2201(18)	0,090(15)	1
H104	0,6359	1,2217	0,2195	0,108	1
C101	0,600(3)	1,461(3)	0,2167(17)	0,087(14)	1
H101	0,5929	1,5202	0,2157	0,104	1
C103	0,704(3)	1,314(3)	0,2097(18)	0,087(14)	1
H103	0,7648	1,2774	0,2048	0,104	1
C102	0,678(3)	1,404(4)	0,2078(19)	0,098(16)	1
H102	0,7250	1,4265	0,1986	0,117	1
O11	1,0403(18)	1,2232(19)	0,4842(11)	0,081(8)	1
O12	1,0169(16)	1,1069(17)	0,4196(10)	0,066(7)	1
C35	0,971(3)	1,076(3)	0,3866(15)	0,063(11)	1
H35A	0,9082	1,1185	0,3811	0,076	1
H35B	0,9645	1,0218	0,4016	0,076	1
O9	1,055(2)	1,415(2)	0,3593(11)	0,095(10)	1
N4	1,033(2)	1,138(2)	0,3126(14)	0,073(10)	1
O8	1,216(2)	1,154(2)	0,3108(13)	0,104(11)	1
O7	1,285(2)	1,210(2)	0,3933(14)	0,116(12)	1
O10	0,943(2)	1,331(2)	0,3145(14)	0,113(11)	1
C20	1,310(3)	1,272(3)	0,4169(19)	0,111(18)	1
H20A	1,3045	1,3230	0,3937	0,133	1
H20B	1,3746	1,2466	0,4280	0,133	1
C32	1,087(3)	1,257(3)	0,5192(16)	0,069(12)	1
H32A	1,1475	1,2138	0,5273	0,083	1
H32B	1,0507	1,2660	0,5497	0,083	1
N3	1,150(2)	1,337(2)	0,4537(14)	0,082(11)	1
C31	1,098(3)	1,341(3)	0,4997(17)	0,077(13)	1
H31A	1,0369	1,3857	0,4945	0,093	1
H31B	1,1298	1,3596	0,5247	0,093	1
C36	1,020(3)	1,059(3)	0,3365(16)	0,083(13)	1
H36A	1,0796	1,0128	0,3414	0,099	1
H36B	0,9826	1,0401	0,3149	0,099	1
C19	1,247(2)	1,299(3)	0,4606(18)	0,096(15)	1
H19A	1,2587	1,2477	0,4841	0,115	1
H19B	1,2670	1,3405	0,4767	0,115	1
C29	0,932(3)	1,294(3)	0,2708(14)	0,092(15)	1
H29A	0,9776	1,2983	0,2460	0,111	1
H29B	0,8699	1,3238	0,2568	0,111	1
C21	1,341(2)	1,174(4)	0,349(2)	0,114(18)	1
H21A	1,3481	1,2236	0,3287	0,136	1
H21B	1,4028	1,1384	0,3614	0,136	1
C25	1,120(4)	1,430(4)	0,429(2)	0,121(19)	1
H25A	1,1141	1,4673	0,4556	0,145	1
H25B	1,1737	1,4332	0,4095	0,145	1
C26	1,039(3)	1,475(2)	0,3965(17)	0,107(17)	1
H26A	0,9809	1,4805	0,4141	0,128	1
H26B	1,0378	1,5319	0,3826	0,128	1
C30	0,945(3)	1,202(3)	0,287(2)	0,112(18)	1
H30A	0,9364	1,1762	0,2579	0,134	1
H30B	0,8942	1,2032	0,3094	0,134	1
C22	1,313(2)	1,123(4)	0,316(2)	0,18(3)	1
H22A	1,3424	1,1259	0,2841	0,210	1
H22B	1,3345	1,0616	0,3298	0,210	1
C33	1,021(2)	1,146(2)	0,5051(11)	0,042(8)	1
H33A	1,0787	1,0975	0,5129	0,050	1
H33B	0,9844	1,1578	0,5352	0,050	1
C34	0,970(2)	1,125(2)	0,4674(13)	0,052(10)	1
H34A	0,9120	1,1742	0,4615	0,063	1
H34B	0,9541	1,0747	0,4803	0,063	1
C24	1,195(4)	1,081(4)	0,2831(19)	0,14(2)	1
H24A	1,2304	1,0684	0,2527	0,165	1

H24B	1,2067	1,0264	0,3045	0,165	1
C27	0,995(5)	1,462(3)	0,318(2)	0,22(4)	1
H27A	1,0332	1,4748	0,2917	0,260	1
H27B	0,9541	1,5171	0,3292	0,260	1
C28	0,937(4)	1,418(2)	0,298(2)	0,14(2)	1
H28A	0,8729	1,4555	0,3028	0,172	1
H28B	0,9481	1,4200	0,2626	0,172	1
O13	0,416(2)	0,610(2)	-0,0631(13)	0,105(11)	1
O16	0,417(3)	0,650(3)	0,111(2)	0,19(2)	1
O17	0,189(3)	0,862(3)	-0,0327(19)	0,161(16)	1
O15	0,480(4)	0,749(4)	0,048(2)	0,20(2)	1
O14	0,318(3)	0,536(3)	0,0070(16)	0,155(16)	1
O18	0,143(3)	0,773(3)	0,0556(17)	0,162(16)	1
C46	0,464(4)	0,696(5)	0,1403(17)	0,16(3)	1
H46A	0,4185	0,7378	0,1601	0,197	1
H46B	0,5104	0,6546	0,1624	0,197	1
C37	0,448(3)	0,740(4)	-0,093(2)	0,105(17)	1
H37A	0,4492	0,7728	-0,1243	0,126	1
H37B	0,5122	0,7160	-0,0817	0,126	1
C45	0,503(3)	0,738(4)	0,1068(19)	0,13(2)	1
H45A	0,5701	0,7097	0,1104	0,152	1
H45B	0,4887	0,7973	0,1167	0,152	1
C51	0,116(4)	0,890(3)	0,006(2)	0,120(19)	1
H51A	0,0676	0,9421	-0,0079	0,144	1
H51B	0,1446	0,9087	0,0328	0,144	1
C52	0,068(3)	0,831(4)	0,031(3)	0,18(3)	1
H52A	0,0193	0,8609	0,0539	0,211	1
H52B	0,0428	0,8042	0,0075	0,211	1
C50	0,220(5)	0,928(3)	-0,053(3)	0,20(3)	1
H50A	0,2434	0,9545	-0,0289	0,240	1
H50B	0,1728	0,9729	-0,0741	0,240	1
C49	0,304(5)	0,861(5)	-0,087(3)	0,18(3)	1
H49A	0,2820	0,8161	-0,0968	0,215	1
H49B	0,3133	0,8947	-0,1168	0,215	1
C38	0,435(5)	0,666(5)	-0,1079(18)	0,18(3)	1
H38A	0,4906	0,6317	-0,1250	0,219	1
H38B	0,3832	0,6836	-0,1309	0,219	1
C43	0,452(12)	0,830(13)	-0,020(6)	0,57(15)	1
H43A	0,3983	0,8554	0,0009	0,681	1
H43B	0,4660	0,8796	-0,0356	0,681	1
C39	0,393(4)	0,535(3)	-0,0722(19)	0,13(2)	1
H39A	0,4506	0,4908	-0,0819	0,161	1
H39B	0,3528	0,5521	-0,1011	0,161	1
C40	0,350(6)	0,491(4)	-0,035(2)	0,24(4)	1
H40A	0,2975	0,4823	-0,0507	0,291	1
H40B	0,3944	0,4333	-0,0250	0,291	1
O20	0,957(2)	1,214(3)	0,1356(15)	0,122(12)	1
O22	1,073(3)	1,308(3)	0,0060(17)	0,145(15)	1
O24	1,151(3)	1,353(3)	0,1500(15)	0,121(12)	1
O21	1,254(3)	1,171(3)	0,0162(16)	0,128(13)	1
O23	1,279(3)	1,170(3)	0,1723(16)	0,140(14)	1
N8	0,979(3)	1,380(3)	0,093(2)	0,123(16)	1
C59	0,884(4)	1,288(3)	0,123(2)	0,118(19)	1
H59A	0,8354	1,2936	0,1476	0,141	1
H59B	0,8599	1,2843	0,0912	0,141	1
O19	1,096(3)	1,051(3)	0,1128(17)	0,147(15)	1
C63	1,195(4)	1,213(4)	-0,031(3)	0,14(2)	1
H63A	1,2342	1,1975	-0,0598	0,171	1
H63B	1,1457	1,1887	-0,0322	0,171	1
C60	0,909(4)	1,364(4)	0,121(2)	0,12(2)	1
H60A	0,8524	1,4127	0,1107	0,147	1
H60B	0,9212	1,3714	0,1546	0,147	1
N7	1,296(4)	1,042(4)	0,107(2)	0,16(2)	1
C66	0,945(3)	1,415(4)	0,047(2)	0,102(16)	1
H66A	0,9080	1,4767	0,0487	0,123	1
H66B	0,9049	1,3857	0,0366	0,123	1
C64	1,156(5)	1,305(5)	-0,031(3)	0,18(3)	1
H64A	1,1341	1,3333	-0,0639	0,212	1
H64B	1,1988	1,3302	-0,0184	0,212	1
C61	1,361(3)	1,036(4)	0,060(3)	0,17(3)	1
H61A	1,4077	1,0613	0,0669	0,201	1
H61B	1,3945	0,9739	0,0567	0,201	1
C65	1,022(5)	1,408(5)	0,009(3)	0,18(3)	1
H65A	1,0650	1,4353	0,0190	0,219	1
H65B	0,9962	1,4361	-0,0234	0,219	1
C62	1,318(4)	1,077(5)	0,011(3)	0,18(3)	1
H62A	1,2824	1,0437	-0,0006	0,215	1
H62B	1,3661	1,0770	-0,0132	0,215	1

C55	1,250(4)	0,970(5)	0,094(3)	0,16(3)	1
H55A	1,2272	0,9819	0,0596	0,188	1
H55B	1,2951	0,9109	0,0978	0,188	1
C56	1,171(4)	0,979(4)	0,129(3)	0,14(2)	1
H56A	1,1540	0,9266	0,1307	0,172	1
H56B	1,1897	0,9853	0,1618	0,172	1
C57	1,014(3)	1,062(3)	0,1460(18)	0,087(14)	1
H57A	0,9997	1,0090	0,1475	0,105	1
H57B	1,0334	1,0674	0,1792	0,105	1
C70	1,211(5)	1,312(5)	0,201(3)	0,16(3)	1
H70A	1,2275	1,3571	0,2154	0,194	1
H70B	1,1763	1,2880	0,2248	0,194	1
C58	0,932(3)	1,133(4)	0,135(3)	0,20(3)	1
H58A	0,8844	1,1323	0,1589	0,242	1
H58B	0,9097	1,1296	0,1019	0,242	1
C69	1,291(5)	1,246(5)	0,185(3)	0,18(3)	1
H69A	1,3167	1,2710	0,1562	0,215	1
H69B	1,3376	1,2301	0,2112	0,215	1
N5	0,407(8)	0,811(7)	-0,060(4)	0,30(4)	1
C72	1,000(5)	1,443(5)	0,116(3)	0,18(3)	1
H72A	0,9412	1,4839	0,1261	0,216	1
H72B	1,0234	1,4752	0,0894	0,216	1
C71	1,063(5)	1,426(5)	0,157(3)	0,17(3)	1
H71A	1,0329	1,4126	0,1870	0,205	1
H71B	1,0772	1,4789	0,1608	0,205	1
C68	1,367(3)	1,105(5)	0,171(3)	0,21(4)	1
H68A	1,3960	1,0869	0,2034	0,257	1
H68B	1,4088	1,1225	0,1479	0,257	1
C44	0,525(7)	0,799(8)	0,018(4)	0,40(9)	1
H44A	0,5844	0,7634	0,0055	0,481	1
H44B	0,5311	0,8463	0,0350	0,481	1
C1I	1,101(4)	1,123(4)	0,274(2)	0,122(19)	1
H11A	1,0835	1,0897	0,2505	0,146	1
H11B	1,0948	1,1793	0,2564	0,146	1
C67	1,339(5)	1,039(5)	0,153(2)	0,15(3)	1
C53	0,109(4)	0,699(4)	0,078(2)	0,117(19)	1
H53A	0,1176	0,6541	0,0557	0,140	1
H53B	0,0445	0,7210	0,0886	0,140	1
C42	0,244(6)	0,521(5)	0,080(4)	0,18(3)	1
C41	0,285(6)	0,485(4)	0,043(4)	0,22(4)	1
H41A	0,2430	0,4637	0,0266	0,260	1
H41B	0,3376	0,4348	0,0550	0,260	1
C54	0,191(4)	0,656(5)	0,134(2)	0,16(3)	1
H54A	0,2237	0,6943	0,1421	0,195	1
H54B	0,1655	0,6326	0,1629	0,195	1
N6	0,243(5)	0,587(6)	0,095(3)	0,22(3)	1
C48	0,337(5)	0,567(5)	0,134(3)	0,19(3)	1
H48A	0,3278	0,5260	0,1603	0,234	1
H48B	0,3892	0,5321	0,1148	0,234	1
C47	0,374(5)	0,617(5)	0,1581(17)	0,22(4)	1
H47A	0,4208	0,5826	0,1826	0,267	1
H47B	0,3268	0,6642	0,1734	0,267	1
N200	0,4732(19)	1,123(2)	0,4981(12)	0,059(8)	1
C200	0,478(2)	1,0373(19)	0,4831(12)	0,040(8)	1
H20Z	0,4152	1,0395	0,4771	0,048	1
H20D	0,5113	1,0287	0,4518	0,048	1
N1A	0,344(7)	0,612(7)	0,294(4)	0,29(5)	1
N1B	1,108(5)	0,846(5)	0,267(3)	0,23(3)	1
C1Z	1,259(6)	0,811(7)	0,230(5)	0,33(7)	1
C83	0,282(12)	0,574(13)	0,284(7)	0,36(7)	1
C86	1,180(7)	0,783(6)	0,243(5)	0,33(6)	1
C99	0,288(18)	0,497(15)	0,267(11)	0,60(19)	1
N87	1,249(5)	0,895(6)	0,245(4)	0,27(4)	1
N149	0,233(6)	0,510(7)	0,326(4)	0,30(4)	1

Tabelle 7.18: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	0,0345(10)	0,0412(12)	0,0411(13)	-0,0062(10)	0,0071(9)	-0,0178(9)
Bi1	0,0524(12)	0,0693(15)	0,0639(16)	0,0041(11)	0,0079(9)	-0,0293(10)
Bi2	0,0612(16)	0,0679(18)	0,0607(19)	-0,0133(13)	0,0097(11)	-0,0391(13)
Bi3	0,0832(15)	0,0971(18)	0,0613(16)	-0,0071(12)	0,0038(10)	-0,0635(13)
Bi4	0,0456(17)	0,0465(19)	0,093(3)	0,0034(16)	0,0055(14)	-0,0167(12)
In1	0,0524(12)	0,0693(15)	0,0639(16)	0,0041(11)	0,0079(9)	-0,0293(10)
In2	0,0612(16)	0,0679(18)	0,0607(19)	-0,0133(13)	0,0097(11)	-0,0391(13)
In3	0,0832(15)	0,0971(18)	0,0613(16)	-0,0071(12)	0,0038(10)	-0,0635(13)
In4	0,0456(17)	0,0465(19)	0,093(3)	0,0034(16)	0,0055(14)	-0,0167(12)
Bi5	0,0706(10)	0,0528(10)	0,0580(11)	-0,0065(9)	0,0123(8)	-0,0381(8)
Bi6	0,0504(9)	0,0645(12)	0,0867(14)	-0,0102(10)	0,0211(9)	-0,0097(8)
Bi7	0,0610(9)	0,0548(10)	0,0695(12)	-0,0085(9)	0,0080(8)	-0,0356(8)
Bi8	0,0503(9)	0,0569(11)	0,0870(14)	-0,0056(10)	0,0245(9)	-0,0066(8)
Bi9	0,0834(11)	0,0643(11)	0,0593(12)	-0,0240(10)	0,0220(9)	-0,0368(9)
Bi10	0,0424(8)	0,0880(13)	0,0670(13)	0,0128(10)	-0,0068(8)	-0,0321(8)
Bi11	0,0581(10)	0,0473(10)	0,1007(16)	0,0104(10)	0,0008(9)	-0,0129(8)
Bi12	0,0540(9)	0,0633(11)	0,0487(11)	-0,0016(9)	0,0112(8)	-0,0294(8)
Bi13	0,0639(10)	0,0782(12)	0,0524(11)	0,0066(10)	-0,0087(8)	-0,0355(9)
K1	0,023(3)	0,040(4)	0,044(5)	-0,007(4)	0,000(3)	-0,005(3)
K2	0,029(4)	0,051(5)	0,062(6)	-0,008(5)	-0,010(4)	-0,016(3)
K3	0,051(5)	0,081(7)	0,050(6)	-0,002(5)	0,005(4)	-0,013(5)
K4	0,075(6)	0,118(9)	0,084(9)	-0,021(7)	0,015(6)	-0,040(6)



Verbindung **8** kristallisiert in Form schwarzer Blöcke.

Summenformel	$\text{C}_{63}\text{H}_{125,16}\text{Bi}_{10,93}\text{Ga}_{2,08}\text{K}_3\text{N}_8\text{O}_{18}\text{Sm}$
Molare Masse /g/mol	3979,44
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Zelldimensionen a, b, c /Å	14,5665(3), 21,8776(4), 16,4320(3)
α, β, γ /°	90,00, 107,238(2), 90,00
Zellvolumen V /Å ³	5001,33(17)
Formeleinheit pro Elementarzelle Z	2
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	2,643
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹	20,456
Messtemperatur /K	100
Messbereich θ /°	1,889-26,850
Gemessene Reflexe	52790
R_{int}	0,0676
Unabhängige Reflexe	10911
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8504
Anzahl der verfeinerten Parameter	661
Maximale Restelektronendichte /e·Å ³	3,13/−2,25
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe	0,0332; 0,0709
GooF	1,028
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch aus den Äquivalenten
min/max	0,03/0,39

Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen, alle übrigen Atome wurden anisotrop verfeinert.

Tabelle 7.19: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$	Besetzungsfaktor
Bi1	0,1752(2)	0,65846(18)	0,1776(2)	0,0497(3)	0,513(3)
Bi2	0,02639(9)	0,7500	0,19164(11)	0,0458(4)	0,489(4)
Bi3	0,29275(16)	0,7500	0,1515(3)	0,0365(4)	0,505(3)
Bi4	0,24530(2)	0,59414(2)	0,33494(2)	0,05145(9)	1
Bi5	0,02188(3)	0,7500	0,36388(3)	0,0534(2)	0,945(3)
Bi6	0,46501(3)	0,7500	0,30505(3)	0,03642(15)	0,962(3)
Bi7	0,15432(2)	0,65136(2)	0,45706(2)	0,04249(8)	1
Bi8	0,43419(2)	0,65442(2)	0,42597(2)	0,04169(8)	1
Bi9	0,33289(3)	0,7500	0,53184(2)	0,03866(10)	1
Ga1	0,1632(7)	0,6534(6)	0,1689(7)	0,0497(3)	0,487(3)
H1	0,1317	0,6122	0,0927	0,060	0,23
Ga2	0,0539(3)	0,7500	0,1982(4)	0,0458(4)	0,511(4)
H2	-0,0448	0,7500	0,1356	0,055	0,23
Ga3	0,3093(6)	0,7500	0,1574(9)	0,0365(4)	0,495(3)
H3	0,3163	0,7500	0,0681	0,044	0,23
Ga5	0,02188(3)	0,7500	0,36388(3)	0,0534(2)	0,055(3)
H5	-0,0773	0,7500	0,3738	0,064	0,12
Ga6	0,46501(3)	0,7500	0,30505(3)	0,03642(15)	0,038(3)
H6	0,5608	0,7500	0,2884	0,044	0,12
Sm1	0,24626(3)	0,7500	0,33881(3)	0,02978(10)	1
K1	0,68798(11)	0,50385(8)	0,18331(11)	0,0431(4)	1
K2	0,8716(2)	0,7500	0,71290(17)	0,0505(6)	1
N1	0,5940(6)	0,4805(4)	0,3193(5)	0,071(2)	1
N2	0,7817(6)	0,5231(4)	0,0442(6)	0,076(2)	1
C1	0,6431(9)	0,5170(6)	0,3942(7)	0,093(3)	1
H1A	0,6256	0,5010	0,4439	0,111	1
H1B	0,6195	0,5596	0,3845	0,111	1
C2	0,7489(9)	0,5176(6)	0,4149(8)	0,103(3)	1
H2A	0,7767	0,5405	0,4685	0,124	1
H2B	0,7734	0,4751	0,4238	0,124	1
O1	0,7785(5)	0,5452(3)	0,3482(5)	0,082(2)	1
C3	0,8813(8)	0,5502(7)	0,3667(9)	0,109(4)	1
H3A	0,9080	0,5729	0,4206	0,130	1
H3B	0,9102	0,5088	0,3739	0,130	1
C4	0,9054(9)	0,5815(7)	0,2986(10)	0,121(4)	1
H4A	0,8725	0,6216	0,2885	0,145	1
H4B	0,9756	0,5889	0,3151	0,145	1
O2	0,8774(5)	0,5463(4)	0,2231(6)	0,101(3)	1
C5	0,9096(9)	0,5715(8)	0,1574(11)	0,128(5)	1
H5A	0,9801	0,5773	0,1781	0,154	1
H5B	0,8795	0,6121	0,1414	0,154	1
C6	0,8844(8)	0,5301(7)	0,0799(10)	0,112(4)	1
H6A	0,9113	0,5476	0,0362	0,134	1
H6B	0,9141	0,4895	0,0962	0,134	1
C7	0,6036(10)	0,4160(5)	0,3418(7)	0,090(3)	1
H7A	0,5556	0,4055	0,3713	0,108	1
H7B	0,6681	0,4091	0,3824	0,108	1
C8	0,5908(11)	0,3738(6)	0,2681(8)	0,108(4)	1
H8A	0,5871	0,3310	0,2865	0,129	0,316(18)
H8B	0,5304	0,3836	0,2232	0,129	0,316(18)
H8Z	0,6264	0,3364	0,2929	0,129	0,684(18)
H8D	0,5219	0,3625	0,2513	0,129	0,684(18)
O3	0,6106(13)	0,3818(6)	0,1943(9)	0,051(5)	0,316(18)
C9	0,6722(11)	0,3389(6)	0,1765(10)	0,115(5)	1
H9A	0,6076	0,3382	0,1342	0,139	0,316(18)
H9B	0,6834	0,2985	0,2046	0,139	0,316(18)
H9Z	0,7080	0,3212	0,2322	0,139	0,684(18)
H9D	0,6301	0,3060	0,1447	0,139	0,684(18)
C10	0,7394(8)	0,3481(4)	0,1345(8)	0,079(3)	1
H10A	0,7356	0,3143	0,0936	0,094	1
H10B	0,8043	0,3474	0,1762	0,094	1
O4	0,7256(5)	0,4046(3)	0,0900(5)	0,0708(18)	1
C11	0,7829(8)	0,4091(5)	0,0360(8)	0,079(3)	1
H11A	0,7690	0,3747	-0,0050	0,095	1
H11B	0,8516	0,4070	0,0696	0,095	1
C12	0,7630(8)	0,4681(5)	-0,0108(8)	0,085(3)	1
H12A	0,8029	0,4704	-0,0501	0,102	1
H12B	0,6947	0,4686	-0,0458	0,102	1
C13	0,4927(8)	0,4979(5)	0,2876(6)	0,075(3)	1
H13A	0,4668	0,5016	0,3367	0,091	1
H13B	0,4570	0,4646	0,2507	0,091	1

C14	0,4743(7)	0,5567(5)	0,2381(6)	0,065(2)	1
H14A	0,4057	0,5682	0,2247	0,078	1
H14B	0,5136	0,5900	0,2721	0,078	1
O5	0,4992(4)	0,5478(2)	0,1613(3)	0,0448(12)	1
C15	0,4838(6)	0,6036(4)	0,1138(5)	0,0517(19)	1
H15A	0,5265	0,6360	0,1465	0,062	1
H15B	0,4163	0,6171	0,1028	0,062	1
C16	0,5049(6)	0,5927(4)	0,0310(5)	0,0506(18)	1
H16A	0,4678	0,5571	0,0013	0,061	1
H16B	0,4861	0,6290	-0,0064	0,061	1
O6	0,6046(4)	0,5816(3)	0,0484(4)	0,0539(14)	1
C17	0,6321(7)	0,5799(5)	-0,0269(7)	0,071(3)	1
H17A	0,6088	0,6170	-0,0613	0,085	1
H17B	0,6032	0,5437	-0,0613	0,085	1
C18	0,7396(8)	0,5765(5)	-0,0042(9)	0,091(3)	1
H18A	0,7582	0,5773	-0,0575	0,109	1
H18B	0,7670	0,6134	0,0290	0,109	1
N101	0,8790(10)	0,6097(6)	0,6803(10)	0,075(4)	0,5
N102	0,8670(12)	0,8800(6)	0,7425(10)	0,091(5)	0,5
C101	0,7862(12)	0,5917(11)	0,6288(17)	0,096(6)	0,5
H10Y	0,7832	0,5466	0,6318	0,115	0,5
H10Z	0,7821	0,6021	0,5692	0,115	0,5
C102	0,7014(15)	0,6149(10)	0,644(2)	0,103(8)	0,5
H10X	0,6456	0,6064	0,5940	0,123	0,5
H10D	0,6909	0,5930	0,6935	0,123	0,5
O101	0,7053(8)	0,6779(7)	0,6609(9)	0,064(4)	0,5
C103	0,637(3)	0,7089(12)	0,690(3)	0,174(12)	0,5
H10E	0,6616	0,7134	0,7526	0,208	0,5
H10F	0,5773	0,6843	0,6766	0,208	0,5
C104	0,6150(13)	0,7685(9)	0,6518(19)	0,125(9)	0,5
H10G	0,5697	0,7895	0,6771	0,150	0,5
H10W	0,5829	0,7638	0,5900	0,150	0,5
O102	0,7000(12)	0,8059(9)	0,664(2)	0,163(11)	0,5
C105	0,6931(19)	0,8647(12)	0,693(2)	0,135(10)	0,5
H10I	0,6912	0,8632	0,7525	0,161	0,5
H10J	0,6326	0,8836	0,6577	0,161	0,5
C106	0,7793(17)	0,9041(11)	0,6878(17)	0,117(7)	0,5
H10V	0,7823	0,9049	0,6284	0,141	0,5
H10L	0,7706	0,9466	0,7048	0,141	0,5
C107	0,9384(14)	0,6032(12)	0,6249(15)	0,086(6)	0,5
H10M	0,9005	0,6154	0,5666	0,103	0,5
H10U	0,9554	0,5596	0,6230	0,103	0,5
C108	1,0294(14)	0,6401(9)	0,6505(15)	0,089(6)	0,5
H10T	1,0649	0,6309	0,7106	0,106	0,5
H10P	1,0705	0,6277	0,6149	0,106	0,5
O103	1,0134(10)	0,7015(7)	0,6420(10)	0,086(5)	0,5
C109	1,0928(12)	0,7380(9)	0,6653(13)	0,092(5)	0,5
H10Q	1,1401	0,7227	0,6376	0,110	0,5
H10R	1,1224	0,7347	0,7277	0,110	0,5
C110	1,0747(16)	0,7997(9)	0,6443(13)	0,090(5)	0,5
H11S	1,0560	0,8042	0,5816	0,107	0,5
H11D	1,1344	0,8234	0,6687	0,107	0,5
O104	1,0013(13)	0,8235(7)	0,6747(11)	0,105(6)	0,5
C111	0,979(2)	0,8835(9)	0,6509(18)	0,113(7)	0,5
H11V	0,9292	0,8852	0,5950	0,135	0,5
H11W	1,0372	0,9050	0,6458	0,135	0,5
C112	0,944(2)	0,9125(12)	0,717(2)	0,127(7)	0,5
H11Y	0,9203	0,9538	0,6963	0,152	0,5
H11Z	0,9999	0,9181	0,7683	0,152	0,5
C113	0,9217(17)	0,5778(10)	0,7593(12)	0,089(5)	0,5
H11E	0,9899	0,5699	0,7636	0,107	0,5
H11F	0,8897	0,5375	0,7555	0,107	0,5
C114	0,9190(14)	0,6069(9)	0,8399(13)	0,068(5)	0,5
H11G	0,8513	0,6127	0,8389	0,082	0,5
H11R	0,9502	0,5797	0,8882	0,082	0,5
O105	0,9662(9)	0,6639(6)	0,8521(8)	0,071(3)	0,5
C115	0,9711(17)	0,6902(9)	0,9317(13)	0,087(5)	0,5
H11I	1,0134	0,6654	0,9782	0,104	0,5
H11J	0,9062	0,6912	0,9394	0,104	0,5
C116	1,0103(13)	0,7546(10)	0,9355(10)	0,096(5)	0,5
H11L	1,0301	0,7698	0,9950	0,115	0,5
H11L	1,0667	0,7556	0,9137	0,115	0,5
O106	0,9348(13)	0,7913(6)	0,8837(10)	0,121(7)	0,5
C117	0,9446(14)	0,8530(8)	0,8955(11)	0,070(4)	0,5
H11M	1,0117	0,8641	0,8997	0,084	0,5
H11M	0,9341	0,8630	0,9508	0,084	0,5
C118	0,880(2)	0,8916(11)	0,8290(12)	0,098(7)	0,5
H11N	0,8155	0,8899	0,8378	0,117	0,5
H11P	0,9027	0,9342	0,8401	0,117	0,5

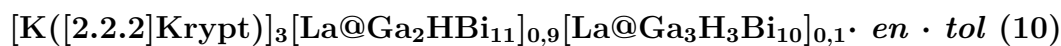
O3A	0,6733(7)	0,3812(5)	0,2346(6)	0,063(3)	0,684(18)
C200	0,6766(10)	0,7500	0,0729(10)	0,065(4)	1
C201	0,5801(11)	0,7500	0,0404(14)	0,085(5)	1
H201	0,5412	0,7500	0,0777	0,102	1
C205	0,7348(11)	0,7500	0,0175(11)	0,077(4)	1
H205	0,8029	0,7500	0,0402	0,093	1
C204	0,6910(14)	0,7500	-0,0724(11)	0,085(5)	1
H204	0,7284	0,7500	-0,1109	0,102	1
C203	0,5945(17)	0,7500	-0,1004(13)	0,106(7)	1
H203	0,5628	0,7500	-0,1599	0,128	1
C206	0,7231(15)	0,7500	0,1663(12)	0,115(7)	1
H20A	0,6831	0,7729	0,1943	0,172	0,5
H20B	0,7865	0,7693	0,1790	0,172	0,5
H20L	0,7304	0,7078	0,1873	0,172	0,5
C202	0,5395(14)	0,7500	-0,0422(19)	0,114(9)	1
H202	0,4714	0,7500	-0,0637	0,137	1
N300	0,731(3)	0,801(2)	0,523(3)	0,32(3)	0,5
H30G	0,6728	0,7756	0,5057	0,386	0,5
H30F	0,7120	0,8447	0,5232	0,386	0,5
C301	0,7960(14)	0,7799(9)	0,4777(15)	0,091(7)	0,5
H30G	0,8507	0,7597	0,5196	0,110	0,5
H30D	0,8219	0,8162	0,4560	0,110	0,5
C302	0,7569(12)	0,7352(10)	0,4021(13)	0,095(7)	0,5
H30A	0,6945	0,7512	0,3662	0,114	0,5
H30B	0,8017	0,7360	0,3670	0,114	0,5
N303	0,743(3)	0,6724(10)	0,4222(19)	0,163(12)	0,5
H30E	0,7016	0,6563	0,3746	0,196	0,5
H30F	0,7969	0,6489	0,4391	0,196	0,5

Tabelle 7.20: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	0,0414(9)	0,0705(8)	0,0337(7)	-0,0071(5)	0,0057(6)	-0,0206(5)
Bi2	0,0160(7)	0,0837(6)	0,0334(5)	0,000	0,0006(6)	0,000
Bi3	0,0241(10)	0,0508(4)	0,0334(7)	0,000	0,0069(8)	0,000
Bi4	0,05482(19)	0,04359(17)	0,0650(2)	-0,00702(15)	0,03172(16)	-0,01201(14)
Bi5	0,0222(2)	0,0760(4)	0,0579(3)	0,000	0,00553(18)	0,000
Bi6	0,0249(2)	0,0457(3)	0,0410(2)	0,000	0,01344(16)	0,000
Bi7	0,03184(14)	0,06235(19)	0,03437(14)	0,00396(13)	0,01151(11)	-0,01049(13)
Bi8	0,03843(15)	0,04831(17)	0,03956(15)	0,00733(13)	0,01344(12)	0,01167(12)
Bi9	0,02890(18)	0,0580(3)	0,02612(17)	0,000	0,00364(14)	0,000
Ga1	0,0414(9)	0,0705(8)	0,0337(7)	-0,0071(5)	0,0057(6)	-0,0206(5)
Ga2	0,0160(7)	0,0837(6)	0,0334(5)	0,000	0,0006(6)	0,000
Ga3	0,0241(10)	0,0508(4)	0,0334(7)	0,000	0,0069(8)	0,000
Ga5	0,0222(2)	0,0760(4)	0,0579(3)	0,000	0,00553(18)	0,000
Ga6	0,0249(2)	0,0457(3)	0,0410(2)	0,000	0,01344(16)	0,000
Sm1	0,0227(2)	0,0411(3)	0,0254(2)	0,000	0,00675(17)	0,000
K1	0,0330(8)	0,0382(9)	0,0509(10)	-0,0021(7)	0,0013(7)	0,0008(6)
K2	0,0670(16)	0,0440(14)	0,0469(14)	0,000	0,0271(12)	0,000
N1	0,089(5)	0,081(5)	0,041(4)	0,010(3)	0,019(3)	0,012(4)
N2	0,053(4)	0,073(4)	0,119(6)	-0,001(4)	0,050(4)	-0,006(3)
C1	0,111(6)	0,108(8)	0,051(5)	-0,009(5)	0,009(5)	0,019(5)
C2	0,106(6)	0,097(8)	0,082(6)	-0,026(6)	-0,009(5)	0,024(6)
O1	0,058(3)	0,084(5)	0,075(4)	-0,031(4)	-0,025(3)	0,023(3)
C3	0,056(5)	0,117(9)	0,120(8)	-0,063(6)	-0,023(5)	0,016(5)
C4	0,065(7)	0,122(10)	0,155(8)	-0,071(7)	-0,001(6)	-0,012(7)
O2	0,039(4)	0,104(6)	0,151(6)	-0,061(5)	0,011(4)	-0,018(4)
C5	0,051(6)	0,151(11)	0,183(8)	-0,044(7)	0,036(6)	-0,037(7)
C6	0,064(5)	0,118(9)	0,165(9)	-0,020(7)	0,051(5)	-0,014(5)
C7	0,126(9)	0,089(6)	0,056(5)	0,023(4)	0,027(6)	0,010(5)
C8	0,177(13)	0,071(6)	0,082(6)	0,023(5)	0,048(7)	0,002(7)

7 Anhang

O3	0,067(11)	0,027(8)	0,044(7)	0,015(6)	-0,009(7)	0,006(7)
C9	0,129(10)	0,070(7)	0,156(12)	0,036(7)	0,056(10)	0,031(7)
C10	0,078(6)	0,046(5)	0,099(7)	-0,002(4)	0,005(5)	0,018(4)
O4	0,056(4)	0,050(3)	0,110(5)	0,001(3)	0,031(4)	0,020(3)
C11	0,062(6)	0,073(5)	0,108(7)	-0,015(5)	0,033(5)	0,012(5)
C12	0,068(6)	0,083(5)	0,124(7)	-0,002(5)	0,058(6)	0,007(4)
C13	0,088(6)	0,099(7)	0,047(5)	0,009(4)	0,032(4)	0,009(5)
C14	0,066(5)	0,090(6)	0,047(4)	-0,001(4)	0,028(4)	0,016(5)
O5	0,044(3)	0,055(3)	0,039(3)	-0,001(2)	0,016(2)	0,010(2)
C15	0,046(4)	0,054(4)	0,051(4)	0,001(3)	0,008(3)	0,013(3)
C16	0,055(4)	0,047(4)	0,046(4)	0,010(3)	0,010(3)	0,009(3)
O6	0,053(3)	0,050(3)	0,061(3)	0,011(3)	0,021(3)	0,005(3)
C17	0,087(6)	0,065(6)	0,076(5)	0,017(5)	0,050(5)	0,004(5)
C18	0,089(6)	0,077(6)	0,133(9)	0,015(6)	0,072(6)	-0,004(4)
N101	0,064(7)	0,053(9)	0,102(9)	-0,010(7)	0,014(6)	0,006(6)
N102	0,122(10)	0,056(9)	0,077(8)	-0,016(7)	0,002(7)	-0,006(7)
C101	0,069(7)	0,068(11)	0,140(13)	-0,022(10)	0,016(7)	0,001(6)
C102	0,064(9)	0,088(10)	0,14(2)	-0,030(10)	0,010(10)	0,009(7)
O101	0,049(7)	0,082(9)	0,048(7)	-0,008(7)	-0,008(6)	0,020(6)
C103	0,15(2)	0,133(13)	0,27(3)	-0,029(14)	0,11(2)	0,047(11)
C104	0,060(9)	0,093(12)	0,18(2)	-0,070(10)	-0,024(10)	0,018(7)
O102	0,093(13)	0,117(12)	0,25(3)	-0,052(13)	0,005(15)	0,006(9)
C105	0,126(13)	0,098(12)	0,15(2)	-0,023(14)	-0,002(12)	0,012(9)
C106	0,136(11)	0,087(13)	0,101(13)	-0,020(10)	-0,006(9)	0,009(8)
C107	0,059(8)	0,087(12)	0,100(11)	-0,019(8)	0,006(7)	-0,003(8)
C108	0,077(9)	0,124(11)	0,066(12)	-0,031(9)	0,023(8)	-0,025(8)
O103	0,068(8)	0,119(10)	0,078(10)	-0,032(8)	0,034(7)	-0,043(7)
C109	0,089(9)	0,126(11)	0,067(11)	-0,021(8)	0,033(8)	-0,048(7)
C110	0,113(12)	0,120(11)	0,037(9)	-0,027(8)	0,024(9)	-0,054(8)
O104	0,167(13)	0,079(8)	0,100(13)	0,005(7)	0,088(11)	-0,046(8)
C111	0,147(18)	0,073(9)	0,117(15)	-0,010(9)	0,038(14)	-0,054(10)
C112	0,157(14)	0,095(13)	0,121(14)	-0,007(10)	0,032(12)	-0,016(10)
C113	0,080(11)	0,082(11)	0,110(9)	0,000(7)	0,034(7)	0,003(8)
C114	0,037(9)	0,070(9)	0,098(10)	0,008(7)	0,022(8)	0,011(7)
O105	0,056(7)	0,081(8)	0,074(8)	0,010(6)	0,017(6)	0,008(6)
C115	0,074(13)	0,098(9)	0,080(10)	0,002(7)	0,010(8)	0,020(8)
C116	0,112(11)	0,102(8)	0,049(8)	-0,003(8)	-0,012(7)	0,002(8)
O106	0,147(14)	0,093(8)	0,082(11)	-0,017(7)	-0,031(10)	0,006(7)
C117	0,067(10)	0,098(9)	0,053(8)	-0,020(7)	0,030(7)	0,000(8)
C118	0,110(15)	0,083(11)	0,082(8)	-0,020(7)	0,000(8)	-0,008(10)
O3A	0,064(7)	0,071(6)	0,039(5)	0,020(5)	-0,007(5)	-0,017(5)
C200	0,058(8)	0,048(7)	0,086(10)	0,000	0,019(7)	0,000
C201	0,046(8)	0,054(9)	0,132(16)	0,000	-0,009(9)	0,000
C205	0,056(8)	0,067(9)	0,096(12)	0,000	0,003(8)	0,000
C204	0,099(13)	0,055(9)	0,080(11)	0,000	-0,009(9)	0,000
C203	0,116(17)	0,081(13)	0,079(12)	0,000	-0,037(12)	0,000
C206	0,098(14)	0,16(2)	0,074(12)	0,000	0,011(11)	0,000
C202	0,066(11)	0,051(10)	0,19(3)	0,000	-0,018(14)	0,000
N300	0,16(2)	0,51(6)	0,31(4)	-0,23(4)	0,10(3)	0,01(3)
C301	0,064(11)	0,100(14)	0,102(15)	-0,027(11)	0,012(10)	0,015(10)
C302	0,030(7)	0,127(16)	0,124(13)	-0,037(12)	0,016(8)	0,008(10)
N303	0,25(3)	0,119(15)	0,14(2)	-0,060(13)	0,08(2)	-0,019(13)



Verbindung **10** kristallisiert in Form schwarzer Blöcke.

Summenformel	$\text{C}_{61}\text{H}_{118,12}\text{Bi}_{10,88}\text{Ga}_{2,12}\text{K}_3\text{LaN}_7\text{O}_{17,78}$
Molare Masse /g/mol	3912,09
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$
Zelldimensionen a, b, c /Å	14,5665(3), 21,8776(4), 16,4320(3)
α, β, γ /°	90,00, 107,238(2), 90,00
Zellvolumen V /Å ³	5001,33(17)
Formeleinheit pro Elementarzelle Z	2
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	2,598
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹	20,219
Messtemperatur /K	100
Messbereich θ /°	1,30-26,86
Gemessene Reflexe	27885
R_{int}	0,1467
Unabhängige Reflexe	10911
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6086
Anzahl der verfeinerten Parameter	449
Maximale Restelektronendichte /e·Å ³	3,63/−2,13
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe	0,0604; 0,1655
GooF	0,876

Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt, da diese keine Verbesserung brachte. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen, alle übrigen Atome wurden anisotrop verfeinert. Hierbei diente das .ins-file der Verbindung **2** als Vorlage, was die gleichen Zellparameter erklärt. Die Qualität des Datensatzes ist nur mäßig, sodass die Messung wiederholt werden sollte.

Tabelle 7.21: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$	Besetzungsfaktor
La6	0,74541(10)	0,7500	0,34044(7)	0,0375(3)	1
Bi1	0,52896(12)	0,7500	0,19134(8)	0,0612(6)	0,593(8)
Bi2	0,66874(9)	0,65746(6)	0,17393(7)	0,0615(5)	0,441(6)
Bi3	0,79371(10)	0,7500	0,15008(7)	0,0452(5)	0,579(7)
Bi4	0,96523(7)	0,7500	0,30477(6)	0,0450(4)	0,961(7)
Bi6	0,51891(9)	0,7500	0,36411(7)	0,0603(5)	0,866(8)
Ga1	0,52896(12)	0,7500	0,19134(8)	0,0612(6)	0,407(8)
H	0,4536	0,7500	0,1468	0,073	0,407(8)
Ga2	0,66874(9)	0,65746(6)	0,17393(7)	0,0615(5)	0,559(6)
HA	0,6457	0,6222	0,1221	0,074	0,559(6)
Ga3	0,79371(10)	0,7500	0,15008(7)	0,0452(5)	0,421(7)
HB	0,8157	0,7500	0,0902	0,054	0,421(7)
Ga4	0,96523(7)	0,7500	0,30477(6)	0,0450(4)	0,039(7)
HK	1,0366	0,7500	0,2985	0,054	0,039(7)
Ga6	0,51891(9)	0,7500	0,36411(7)	0,0603(5)	0,134(8)
HD	0,4413	0,7500	0,3611	0,072	0,134(8)
Bi5	0,74308(6)	0,59345(3)	0,33391(5)	0,0582(2)	1
Bi7	0,65185(5)	0,65107(3)	0,45748(4)	0,04999(19)	1
Bi8	0,93280(5)	0,65310(3)	0,42491(4)	0,0515(2)	1
Bi9	0,83028(8)	0,7500	0,53866(5)	0,0569(3)	1
K1	1,1871(3)	0,50372(16)	0,1832(2)	0,0518(9)	1
K2	1,6315(5)	0,2500	0,2868(3)	0,0572(15)	1
O3	0,9983(10)	0,5482(5)	0,1601(7)	0,057(3)	1
O4	1,1028(10)	0,5817(6)	0,0479(8)	0,059(3)	1
O2	1,2263(17)	0,4044(6)	0,0927(13)	0,109(6)	1
O5	1,2752(12)	0,5422(8)	0,3500(10)	0,096(5)	1
O6	1,3767(13)	0,5450(8)	0,2250(14)	0,106(5)	1
N18	1,0908(17)	0,4801(9)	0,3184(10)	0,080(6)	1
C10	1,0080(16)	0,5926(8)	0,0307(11)	0,054(5)	1
H10A	0,9713	0,5571	0,0001	0,065	1
H10B	0,9902	0,6288	-0,0067	0,065	1
N20	1,2827(14)	0,5231(9)	0,0453(13)	0,077(5)	1
C9	0,9826(15)	0,6034(9)	0,1114(11)	0,061(5)	1
H9A	1,0230	0,6366	0,1446	0,074	1
H9B	0,9144	0,6159	0,0980	0,074	1
C8	0,974(2)	0,5561(11)	0,2364(13)	0,082(7)	1
H8A	0,9060	0,5689	0,2230	0,098	1
H8B	1,0146	0,5885	0,2712	0,098	1
C5	1,2840(19)	0,4095(10)	0,0373(17)	0,083(7)	1
H5A	1,2738	0,3736	-0,0011	0,099	1
H5B	1,3528	0,4108	0,0708	0,099	1
C6	1,257(2)	0,4663(9)	-0,0133(17)	0,091(6)	1
H6A	1,1875	0,4660	-0,0433	0,109	1
H6B	1,2921	0,4682	-0,0567	0,109	1
C11	1,131(2)	0,5797(11)	-0,0291(16)	0,092(6)	1
H11A	1,1083	0,6167	-0,0640	0,111	1
H11B	1,1034	0,5433	-0,0633	0,111	1
C7	0,989(2)	0,4976(13)	0,2854(14)	0,086(8)	1
H7A	0,9618	0,5019	0,3339	0,104	1
H7B	0,9529	0,4646	0,2481	0,104	1
C13	1,149(2)	0,5181(12)	0,3967(13)	0,096(6)	1
H13A	1,1288	0,5614	0,3863	0,115	1
H13B	1,1298	0,5043	0,4469	0,115	1
C4	1,226(6)	0,3437(16)	0,145(5)	0,091(6)	0,50
H4A	1,1831	0,3134	0,1081	0,109	0,50
H4B	1,2919	0,3263	0,1631	0,109	0,50
C15	1,374(2)	0,5478(15)	0,372(2)	0,126(6)	1
H15A	1,4044	0,5068	0,3811	0,152	1
H15B	1,3979	0,5710	0,4263	0,152	1
C12	1,240(2)	0,5767(11)	-0,0024(16)	0,092(6)	1
H12A	1,2615	0,5788	-0,0543	0,111	1
H12B	1,2659	0,6132	0,0324	0,111	1
C105	1,174(3)	0,7500	0,072(2)	0,077(6)	1
C100	1,077(3)	0,7500	0,040(3)	0,098(9)	1
H100	1,0377	0,7500	0,0768	0,117	1
C1	1,107(3)	0,4133(12)	0,3432(16)	0,110(11)	1
H1A	1,0673	0,4020	0,3806	0,132	1
H1B	1,1752	0,4066	0,3753	0,132	1
C104	1,236(3)	0,7500	0,017(2)	0,077(6)	1
H104	1,3044	0,7500	0,0398	0,092	1
C2	1,0799(19)	0,3741(10)	0,2650(15)	0,084(5)	1
H2A	1,0778	0,3306	0,2810	0,100	1
H2B	1,0155	0,3858	0,2277	0,100	1

C101	1,040(3)	0,7500	-0,044(3)	0,098(9)	1
H101	0,9716	0,7500	-0,0663	0,117	1
C17	1,412(2)	0,5688(16)	0,160(3)	0,128(8)	1
H17A	1,4826	0,5714	0,1813	0,154	1
H17B	1,3863	0,6107	0,1459	0,154	1
C18	1,3833(19)	0,5306(15)	0,083(2)	0,111(8)	1
H18A	1,4104	0,5490	0,0398	0,133	1
H18B	1,4127	0,4897	0,0971	0,133	1
C102	1,089(3)	0,7500	-0,097(2)	0,077(2)	1
H102	1,0545	0,7500	-0,1557	0,092	1
C106	1,231(4)	0,7500	0,169(3)	0,127(16)	1
H10Z	1,2169	0,7125	0,1955	0,190	0,50
H10D	1,2123	0,7855	0,1966	0,190	0,50
H10E	1,3003	0,7520	0,1758	0,190	1
C103	1,187(3)	0,7500	-0,075(2)	0,077(2)	1
H103	1,2208	0,7500	-0,1164	0,092	1
C16	1,401(2)	0,5811(14)	0,302(2)	0,126(6)	1
H16A	1,3673	0,6207	0,2901	0,152	1
H16B	1,4714	0,5894	0,3197	0,152	1
C14	1,244(4)	0,516(2)	0,417(3)	0,096(6)	0,50
H14A	1,2651	0,4726	0,4251	0,115	0,50
H14B	1,2725	0,5380	0,4705	0,115	0,50
C3A	1,196(2)	0,3536(14)	0,218(3)	0,084(5)	0,50
H3AA	1,1721	0,3138	0,2324	0,100	0,50
H3AB	1,2544	0,3632	0,2655	0,100	0,50
O1B	1,150(2)	0,3825(7)	0,2209(14)	0,109(6)	0,89(4)
C3B	1,154(4)	0,3333(11)	0,173(3)	0,084(5)	0,50
H3BA	1,0921	0,3279	0,1276	0,100	0,50
H3BB	1,1671	0,2959	0,2086	0,100	0,50
C4A	1,247(6)	0,3491(16)	0,131(5)	0,091(6)	0,50
H4AA	1,3090	0,3503	0,1759	0,109	0,50
H4AB	1,2501	0,3176	0,0883	0,109	0,50
O9	1,7986(17)	0,3157(12)	0,3365(17)	0,137(7)	1
O7	1,4917(18)	0,3102(11)	0,3412(15)	0,140(7)	1
O8	1,547(2)	0,3249(18)	0,1310(19)	0,189(10)	1
N21	1,631(2)	0,3866(13)	0,289(2)	0,172(8)	1
C23	1,591(3)	0,3858(16)	0,155(2)	0,170(10)	1
H23A	1,6618	0,3812	0,1750	0,204	1
H23B	1,5748	0,4124	0,1038	0,204	1
C27	1,881(2)	0,2837(5)	0,340(3)	0,168(12)	1
H27A	1,9309	0,2970	0,3924	0,202	1
H27B	1,9025	0,2970	0,2912	0,202	1
C26	1,810(3)	0,3736(18)	0,336(3)	0,186(12)	1
H26A	1,8283	0,3849	0,2848	0,223	1
H26B	1,8630	0,3853	0,3866	0,223	1
C20	1,484(2)	0,3641(14)	0,352(2)	0,146(9)	1
H20A	1,4656	0,3703	0,4049	0,175	1
H20B	1,4310	0,3806	0,3040	0,175	1
C19	1,568(2)	0,3967(14)	0,358(2)	0,167(9)	1
H19A	1,6126	0,3887	0,4153	0,200	1
H19B	1,5513	0,4407	0,3560	0,200	1
C22	1,559(3)	0,4151(18)	0,221(2)	0,195(11)	1
H22A	1,5651	0,4601	0,2209	0,234	1
H22B	1,4930	0,4032	0,2194	0,234	1
C25	1,726(2)	0,4082(16)	0,336(3)	0,196(11)	1
H25A	1,7336	0,4497	0,3152	0,235	1
H25B	1,7266	0,4127	0,3965	0,235	1
C21	1,4042(17)	0,2835(4)	0,346(2)	0,162(12)	1
H21A	1,3512	0,2980	0,2965	0,194	1
H21B	1,3910	0,2980	0,3982	0,194	1
C24	1,499(3)	0,2843(5)	0,0538(13)	0,214(15)	1
H24A	1,4302	0,2967	0,0343	0,257	1
H24B	1,5266	0,2967	0,0083	0,257	1
N300	1,256(6)	0,665(3)	0,456(4)	0,19(3)	0,50
C300	1,251(6)	0,7173(5)	0,408(4)	0,14(2)	0,50
H30A	1,1905	0,7093	0,3619	0,163	0,50
H30B	1,3023	0,7093	0,3819	0,163	0,50

Tabelle 7.22: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La6	0,0424(8)	0,0389(6)	0,0339(6)	0,000	0,0155(5)	0,000
Bi1	0,0605(11)	0,0802(11)	0,0439(8)	0,000	0,0172(6)	0,000
Bi2	0,0630(9)	0,0739(9)	0,0477(6)	-0,0019(5)	0,0169(5)	-0,0161(6)
Bi3	0,0485(9)	0,0480(8)	0,0420(7)	0,000	0,0180(6)	0,000
Bi4	0,0413(6)	0,0476(6)	0,0500(5)	0,000	0,0193(4)	0,000
Bi6	0,0447(8)	0,0761(9)	0,0591(7)	0,000	0,0138(5)	0,000
Ga1	0,0605(11)	0,0802(11)	0,0439(8)	0,000	0,0172(6)	0,000
Ga2	0,0630(9)	0,0739(9)	0,0477(6)	-0,0019(5)	0,0169(5)	-0,0161(6)
Ga3	0,0485(9)	0,0480(8)	0,0420(7)	0,000	0,0180(6)	0,000
Ga4	0,0413(6)	0,0476(6)	0,0500(5)	0,000	0,0193(4)	0,000
Ga6	0,0447(8)	0,0761(9)	0,0591(7)	0,000	0,0138(5)	0,000
Bi5	0,0743(6)	0,0409(4)	0,0695(4)	-0,0042(3)	0,0370(4)	-0,0098(3)
Bi7	0,0500(4)	0,0614(4)	0,0420(3)	0,0052(3)	0,0190(3)	-0,0100(3)
Bi8	0,0574(5)	0,0492(4)	0,0501(3)	0,0081(3)	0,0192(3)	0,0127(3)
Bi9	0,0619(7)	0,0651(6)	0,0383(4)	0,000	0,0064(4)	0,000
K1	0,056(3)	0,0382(19)	0,058(2)	-0,0013(16)	0,0121(18)	0,0003(17)
K2	0,079(5)	0,045(3)	0,054(3)	0,000	0,029(3)	0,000
O3	0,076(10)	0,051(7)	0,056(7)	-0,006(6)	0,036(7)	0,003(7)
O4	0,067(10)	0,050(7)	0,070(8)	0,015(6)	0,035(7)	0,005(6)
O2	0,188(17)	0,041(6)	0,133(11)	0,015(7)	0,103(11)	0,027(8)
O5	0,079(9)	0,087(10)	0,086(9)	-0,039(8)	-0,028(7)	0,022(8)
O6	0,065(11)	0,074(10)	0,166(13)	-0,055(10)	0,014(10)	-0,007(8)
N18	0,122(18)	0,078(12)	0,043(8)	0,018(8)	0,031(10)	0,020(12)
C10	0,073(14)	0,035(9)	0,051(9)	0,010(7)	0,014(9)	0,014(9)
N20	0,059(12)	0,081(13)	0,104(14)	0,012(11)	0,044(11)	0,002(10)
C9	0,062(13)	0,054(11)	0,055(10)	0,002(9)	-0,004(9)	0,030(10)
C8	0,11(2)	0,098(17)	0,055(11)	-0,015(11)	0,043(12)	0,017(15)
C5	0,067(16)	0,062(13)	0,115(19)	-0,024(13)	0,021(14)	-0,001(12)
C6	0,133(18)	0,049(9)	0,110(14)	0,010(9)	0,066(13)	0,019(10)
C11	0,133(18)	0,072(10)	0,097(12)	0,020(9)	0,073(14)	0,003(12)
C7	0,09(2)	0,11(2)	0,064(13)	0,009(13)	0,045(13)	0,019(16)
C13	0,109(12)	0,103(14)	0,047(8)	-0,033(9)	-0,022(9)	0,030(12)
C4	0,133(18)	0,049(9)	0,110(14)	0,010(9)	0,066(13)	0,019(10)
C15	0,083(10)	0,106(14)	0,159(13)	-0,064(11)	-0,011(10)	0,003(10)
C12	0,133(18)	0,072(10)	0,097(12)	0,020(9)	0,073(14)	0,003(12)
C105	0,086(18)	0,061(12)	0,077(14)	0,000	0,013(12)	0,000
C100	0,060(18)	0,068(14)	0,15(3)	0,000	0,011(18)	0,000
C1	0,18(3)	0,094(19)	0,072(15)	0,008(14)	0,059(18)	-0,02(2)
C104	0,086(18)	0,061(12)	0,077(14)	0,000	0,013(12)	0,000
C2	0,112(10)	0,057(11)	0,086(12)	0,027(10)	0,037(10)	0,005(11)
C101	0,060(18)	0,068(14)	0,15(3)	0,000	0,011(18)	0,000
C17	0,065(16)	0,12(2)	0,190(18)	-0,029(15)	0,029(16)	-0,021(15)
C18	0,054(15)	0,12(2)	0,164(17)	-0,003(16)	0,043(16)	-0,016(15)
C102	0,0861(19)	0,0609(10)	0,0766(15)	0,000	0,013(10)	0,000
C106	0,12(4)	0,15(4)	0,09(3)	0,000	0,01(3)	0,000
C103	0,0861(19)	0,0609(10)	0,0766(15)	0,000	0,013(10)	0,000
C16	0,083(10)	0,106(14)	0,159(13)	-0,064(11)	-0,011(10)	0,003(10)
C14	0,109(12)	0,103(14)	0,047(8)	-0,033(9)	-0,022(9)	0,030(12)
C3A	0,112(10)	0,057(11)	0,086(12)	0,027(10)	0,037(10)	0,005(11)
O1B	0,188(17)	0,041(6)	0,133(11)	0,015(7)	0,103(11)	0,027(8)
C3B	0,112(10)	0,057(11)	0,086(12)	0,027(10)	0,037(10)	0,005(11)
C4A	0,133(18)	0,049(9)	0,110(14)	0,010(9)	0,066(13)	0,019(10)
O9	0,097(14)	0,120(13)	0,185(18)	-0,012(15)	0,029(14)	-0,010(12)
O7	0,125(17)	0,132(15)	0,154(15)	-0,074(14)	0,027(13)	0,003(12)
O8	0,13(2)	0,24(2)	0,164(19)	0,042(17)	0,000(16)	-0,027(19)
N21	0,161(18)	0,080(15)	0,26(2)	0,051(16)	0,041(15)	0,000(13)
C23	0,13(2)	0,15(2)	0,26(2)	0,129(18)	0,089(18)	0,030(17)
C27	0,053(16)	0,19(2)	0,24(3)	-0,03(3)	0,01(2)	-0,024(14)
C26	0,155(19)	0,127(15)	0,25(3)	0,05(2)	0,03(2)	-0,032(17)
C20	0,16(2)	0,140(17)	0,13(2)	-0,051(19)	0,032(18)	0,043(15)
C19	0,17(2)	0,080(15)	0,21(2)	-0,047(18)	-0,005(19)	0,030(14)
C22	0,17(2)	0,13(2)	0,29(2)	0,084(18)	0,070(19)	0,04(2)
C25	0,200(19)	0,073(16)	0,29(3)	-0,01(2)	0,029(19)	-0,023(14)
C21	0,18(3)	0,20(3)	0,118(19)	0,059(19)	0,07(2)	0,01(2)
C24	0,17(3)	0,35(4)	0,14(2)	-0,03(2)	0,06(2)	0,06(3)

[K([2.2.2]Krypt)]₄Ga₂Bi₁₆·*en* (11)

Verbindung **11** kristallisiert in Form schwarzer Blöcke.

Summenformel	C _{77,5} H ₁₄₄ Bi ₁₆ Ga ₂ K ₄ N _{16,5} O ₂₄
Molare Masse /g/mol	5330,62
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å	25,3236(14), 17,9630(15), 29,510(2)
α , β , γ /°	90,00, 90,00, 90,00
Zellvolumen <i>V</i> /Å ³	13423,7(16)
Formeleinheit pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	2,638
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹	21,463
Messtemperatur /K	100
Messbereich θ /°	1,38-26,78
Gemessene Reflexe	45512
R_{int}	0,4086
Unabhängige Reflexe	13432
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3850
Anzahl der verfeinerten Parameter	352
Maximale Restelektronendichte /e·Å ³	2,78/−2,30
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe	0,1235; 0,2989
GooF	0,913

Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt, da diese keine Verbesserung brachte. Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen. Es konnten lediglich die Gallium-, Bismut- und Kaliumatome anisotrop verfeinert werden. Die Qualität des Datensatzes ist schlecht, sodass die Messung wiederholt werden sollte. Möglicherweise liegt eine Verzwilligung vor. Dies könnte den schlechten R_{int} erklären.

Tabelle 7.23: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$	Besetzungsfaktor
Bi5	0,56625(8)	0,36089(14)	-0,04996(7)	0,0395(5)	1
Bi4	0,45040(8)	0,36892(13)	0,06481(7)	0,0406(5)	1
Bi7	0,60584(7)	0,49139(13)	0,06711(7)	0,0396(5)	1
Ga1	0,5228(2)	0,4456(4)	0,0161(2)	0,0375(14)	1
Bi3	0,38274(8)	0,36163(14)	-0,01996(8)	0,0417(5)	1
Bi2	0,46669(8)	0,27821(13)	-0,07294(8)	0,0423(5)	1
Bi8	0,53816(9)	0,51660(15)	0,15054(7)	0,0453(6)	1
Bi1	0,44584(9)	0,32289(15)	-0,16742(8)	0,0481(6)	1
Bi6	0,57370(9)	0,48840(14)	-0,11498(7)	0,0439(6)	1
K1	0,6417(4)	0,0990(8)	0,1423(4)	0,044(3)	1
K2	0,6628(4)	-0,0196(8)	-0,1090(4)	0,041(3)	1
O3	0,7397(13)	0,168(2)	0,1155(12)	0,038(9)	1
O4	0,7369(13)	0,025(3)	0,1644(13)	0,045(10)	1
O2	0,5957(13)	-0,015(2)	0,0876(12)	0,041(9)	1
O6	0,5907(16)	0,060(3)	0,2248(15)	0,056(12)	1
O1	0,5801(16)	0,135(3)	0,0670(15)	0,061(11)	1
N3	0,594(2)	0,007(4)	-0,1943(18)	0,059(15)	1
O7	0,6337(17)	0,127(3)	-0,1281(16)	0,065(13)	1
N4	0,730(2)	-0,050(4)	-0,0255(19)	0,059(15)	1
O10	0,7641(18)	-0,069(3)	-0,1151(16)	0,068(13)	1
O5	0,6062(17)	0,216(3)	0,2039(15)	0,062(12)	1
N2	0,6442(19)	-0,057(3)	0,1712(17)	0,049(13)	1
O9	0,6991(19)	-0,064(3)	-0,1949(17)	0,072(14)	1
O12	0,633(2)	-0,126(4)	-0,044(2)	0,096(18)	1
C22	0,680(2)	0,1640(19)	-0,0671(18)	0,041(13)	1
H22A	0,7119	0,1713	-0,0849	0,049	1
H22B	0,6803	0,2020	-0,0438	0,049	1
C3	0,570(2)	0,077(3)	0,0339(18)	0,038(13)	1
H3A	0,5397	0,0901	0,0152	0,045	1
H3B	0,6003	0,0694	0,0146	0,045	1
C25	0,623(2)	-0,027(4)	-0,232(2)	0,053(16)	1
H25A	0,6101	-0,0043	-0,2599	0,064	1
H25B	0,6130	-0,0793	-0,2335	0,064	1
O8	0,6856(17)	0,097(3)	-0,0455(16)	0,064(13)	1
C34	0,575(2)	-0,147(4)	-0,0446(19)	0,045(14)	1
H34A	0,5694	-0,1929	-0,0275	0,053	1
H34B	0,5539	-0,1083	-0,0307	0,053	1
C9	0,778(2)	0,145(4)	0,144(2)	0,050(15)	1
H9A	0,7689	0,1592	0,1749	0,060	1
H9B	0,8111	0,1680	0,1363	0,060	1
N1	0,6390(18)	0,260(3)	0,1089(16)	0,048(13)	1
O11	0,5617(16)	-0,088(3)	-0,1122(14)	0,056(11)	1
C7	0,690(2)	0,274(4)	0,085(2)	0,058(18)	1
H7A	0,6886	0,2487	0,0563	0,070	1
H7B	0,6922	0,3271	0,0790	0,070	1
C19	0,586(3)	0,091(4)	-0,197(2)	0,053(17)	1
H19A	0,6084	0,1091	-0,2211	0,063	1
H19B	0,5497	0,0988	-0,2065	0,063	1
C11	0,737(3)	-0,040(4)	0,168(3)	0,07(2)	1
H11A	0,7700	-0,0552	0,1827	0,087	1
H11B	0,7370	-0,0623	0,1381	0,087	1
C1	0,591(2)	0,269(4)	0,075(2)	0,053(16)	1
H1A	0,5925	0,3173	0,0603	0,063	1
H1B	0,5579	0,2656	0,0914	0,063	1
C27	0,759(2)	-0,052(4)	-0,194(2)	0,054(17)	1
H27A	0,7734	-0,0655	-0,2235	0,064	1
H27B	0,7661	0,0001	-0,1888	0,064	1
C15	0,576(3)	0,203(5)	0,239(2)	0,07(2)	1
H15A	0,5392	0,2064	0,2309	0,083	1
H15B	0,5832	0,2385	0,2631	0,083	1
C17	0,590(3)	-0,005(5)	0,241(3)	0,09(2)	1
H17A	0,5561	-0,0122	0,2552	0,103	1
H17B	0,6162	-0,0058	0,2654	0,103	1
C18	0,600(2)	-0,067(4)	0,2145(19)	0,041(14)	1
H18A	0,5665	-0,0832	0,2016	0,049	1
H18B	0,6123	-0,1070	0,2340	0,049	1
C5	0,585(3)	-0,083(4)	0,107(2)	0,062(19)	1
H5A	0,5782	-0,1200	0,0842	0,075	1
H5B	0,5550	-0,0793	0,1270	0,075	1
C16	0,591(3)	0,112(5)	0,258(3)	0,09(3)	1
H16A	0,6260	0,1119	0,2715	0,110	1
H16B	0,5660	0,0973	0,2808	0,110	1

7.1 Kristallstrukturen

C33	0,559(2)	-0,157(4)	-0,0880(19)	0,050(16)	1
H33A	0,5237	-0,1767	-0,0887	0,059	1
H33B	0,5824	-0,1934	-0,1025	0,059	1
C31	0,550(3)	-0,025(5)	-0,182(3)	0,08(2)	1
H31A	0,5300	-0,0290	-0,2099	0,092	1
H31B	0,5320	0,0131	-0,1643	0,092	1
C35	0,645(3)	-0,117(5)	0,008(3)	0,08(2)	1
H35A	0,6323	-0,1588	0,0258	0,097	1
H35B	0,6317	-0,0705	0,0202	0,097	1
C13	0,635(3)	0,303(5)	0,149(3)	0,08(2)	1
H13A	0,6277	0,3536	0,1402	0,095	1
H13B	0,6695	0,3023	0,1633	0,095	1
C4	0,559(3)	0,015(5)	0,060(2)	0,07(2)	1
H4A	0,5287	0,0260	0,0780	0,087	1
H4B	0,5488	-0,0243	0,0387	0,087	1
C29	0,795(3)	-0,119(7)	-0,084(4)	0,14(4)	1
H29A	0,8312	-0,1236	-0,0932	0,169	1
H29B	0,7786	-0,1675	-0,0810	0,169	1
C23	0,733(2)	0,089(4)	-0,025(2)	0,053(17)	1
H23A	0,7399	0,1302	-0,0046	0,064	1
H23B	0,7612	0,0875	-0,0473	0,064	1
C28	0,782(3)	-0,097(5)	-0,159(2)	0,063(19)	1
H28A	0,8202	-0,0943	-0,1609	0,076	1
H28B	0,7716	-0,1488	-0,1628	0,076	1
C14	0,593(3)	0,279(6)	0,185(3)	0,09(3)	1
H14A	0,5904	0,3173	0,2080	0,113	1
H14B	0,5590	0,2736	0,1706	0,113	1
C24	0,733(4)	0,017(6)	0,002(3)	0,09(3)	1
H24A	0,7655	0,0148	0,0195	0,112	1
H24B	0,7039	0,0181	0,0227	0,112	1
C26	0,693(5)	-0,024(9)	-0,235(4)	0,16(5)	1
H26A	0,7076	-0,0501	-0,2613	0,190	1
H26B	0,7075	0,0258	-0,2332	0,190	1
C32	0,538(5)	-0,101(7)	-0,156(4)	0,13(4)	1
H32A	0,5001	-0,1091	-0,1527	0,156	1
H32B	0,5537	-0,1430	-0,1708	0,156	1
C8	0,734(2)	0,254(4)	0,106(2)	0,057(18)	1
H8A	0,7357	0,2795	0,1353	0,069	1
H8B	0,7639	0,2698	0,0885	0,069	1
C12	0,694(3)	-0,069(5)	0,193(3)	0,08(2)	1
H12A	0,6938	-0,0449	0,2227	0,096	1
H12B	0,6996	-0,1216	0,1978	0,096	1
C2	0,595(5)	0,203(7)	0,037(4)	0,13(4)	1
H2A	0,5694	0,2097	0,0127	0,160	1
H2B	0,6299	0,1981	0,0246	0,160	1
C6	0,635(4)	-0,105(5)	0,135(3)	0,11(3)	1
H6A	0,6310	-0,1551	0,1459	0,131	1
H6B	0,6657	-0,1039	0,1148	0,131	1
C10	0,7837(12)	0,054(5)	0,141(4)	0,18(6)	1
H10A	0,7845	0,0370	0,1100	0,217	1
H10B	0,8156	0,0370	0,1563	0,217	1
C30	0,787(3)	-0,066(5)	-0,037(2)	0,07(2)	1
H30A	0,8037	-0,0914	-0,0116	0,085	1
H30B	0,8055	-0,0191	-0,0413	0,085	1
C21	0,629(4)	0,184(6)	-0,102(3)	0,10(3)	1
H21A	0,5953	0,1833	-0,0855	0,125	1
H21B	0,6333	0,2305	-0,1173	0,125	1
C20	0,595(5)	0,135(9)	-0,159(4)	0,18(6)	1
H20A	0,5982	0,1857	-0,1703	0,212	1
H20B	0,5621	0,1342	-0,1417	0,212	1
C92	0,710(4)	-0,118(6)	0,000(3)	0,11(3)	1
H92A	0,7277	-0,1200	0,0289	0,129	1
H92B	0,7198	-0,1620	-0,0172	0,129	1
N105	0,243(4)	0,170(5)	-0,307(3)	0,08(3)	0,75
N108	0,328(4)	0,295(6)	-0,270(3)	0,04(2)	0,50
C103	0,213(4)	0,229(6)	-0,270(3)	0,06(2)	0,75
C102	0,262(5)	0,230(7)	-0,255(4)	0,08(3)	0,75
N100	0,378(4)	0,204(6)	-0,299(3)	0,05(3)	0,50
N106	0,283(4)	0,164(6)	-0,316(3)	0,08(3)	0,75
N110	0,237(4)	0,288(7)	-0,242(4)	0,06(3)	0,50
C101	0,325(6)	0,224(10)	-0,295(5)	0,07(4)	0,50
N104	0,173(5)	0,205(8)	-0,241(4)	0,08(4)	0,50
C109	0,304(4)	0,258(6)	-0,258(3)	0,06(3)	0,75
N107	0,320(4)	0,162(7)	-0,341(4)	0,07(3)	0,50

Tabelle 7.24: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi5	0,0360(10)	0,0353(13)	0,0473(12)	-0,0059(11)	-0,0014(9)	0,0047(10)
Bi4	0,0478(11)	0,0327(13)	0,0411(11)	-0,0002(11)	0,0005(9)	-0,0050(10)
Bi7	0,0333(10)	0,0379(13)	0,0475(12)	-0,0058(12)	-0,0062(9)	0,0005(9)
Ga1	0,033(3)	0,037(4)	0,043(3)	-0,004(3)	0,002(2)	0,002(3)
Bi3	0,0363(11)	0,0392(13)	0,0496(12)	-0,0030(12)	-0,0014(9)	-0,0068(10)
Bi2	0,0487(12)	0,0283(12)	0,0499(13)	-0,0069(11)	0,0025(10)	-0,0064(9)
Bi8	0,0531(13)	0,0447(15)	0,0381(11)	0,0002(11)	-0,0060(10)	0,0010(11)
Bi1	0,0474(13)	0,0511(16)	0,0459(13)	-0,0138(12)	0,0003(10)	-0,0086(11)
Bi6	0,0499(12)	0,0409(14)	0,0408(12)	-0,0045(11)	0,0080(10)	-0,0031(11)
K1	0,030(6)	0,053(9)	0,049(8)	0,011(7)	0,006(5)	0,018(6)
K2	0,030(6)	0,038(8)	0,055(8)	-0,006(7)	-0,007(5)	0,007(5)

[K([2.2.2]Krypt)]₃Bi₁₁ · 2 *py* · *tol* (12a)

Verbindung **12a** kristallisiert in Form schwarzer Nadeln.

Summenformel	C ₇₁ H ₁₂₆ Bi ₁₁ K ₃ N ₈ O ₁₈
Molare Masse /g/mol	3794,86
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å	14,4551(6), 24,0378(12), 30,0191(13)
α , β , γ /°	90,00, 100,6980(10), 90,00
Zellvolumen <i>V</i> /Å ³	10249,4(8)
Formeleinheit pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	2,460
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹	18,990
Messtemperatur /K	100
Messbereich θ /°	1,986-27,169
Gemessene Reflexe	216287
<i>R</i> _{int}	0,1364
Unabhängige Reflexe	22734
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	16619
Anzahl der verfeinerten Parameter	979
Maximale Restelektronendichte /e·Å ³	3,80/−1,47
<i>R</i> ₁ für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); ωR_2 für alle Reflexe	0,0383; 0,0740
GooF	1,020
Absorptionskorrektur	multi-scan
min/max	0,0359/0,6701

Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen.

Tabelle 7.25: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$	Besetzungsfaktor
Bi1	0,40225(2)	0,33596(2)	0,58646(2)	0,01394(7)	1
Bi2	0,36718(2)	0,22502(2)	0,53787(2)	0,01473(7)	1
Bi5	0,52290(2)	0,30256(2)	0,67501(2)	0,01851(8)	1
Bi9	0,21376(2)	0,35890(2)	0,61181(2)	0,01508(7)	1
Bi7	0,27155(2)	0,18218(2)	0,67328(2)	0,01804(7)	1
Bi6	0,37533(2)	0,27514(2)	0,72997(2)	0,01981(8)	1
Bi11	0,16229(2)	0,22255(2)	0,51438(2)	0,01842(7)	1
Bi4	0,59342(2)	0,19540(2)	0,64886(2)	0,01999(8)	1
Bi8	0,12871(2)	0,24558(2)	0,60607(2)	0,01771(8)	1
Bi3	0,40740(2)	0,14515(2)	0,61475(2)	0,01814(7)	1
Bi10	0,25902(2)	0,37537(2)	0,71057(2)	0,02256(8)	1
K2	0,26939(11)	0,64400(8)	0,56768(6)	0,0128(4)	1
K3	0,19229(11)	0,44608(8)	0,35315(6)	0,0124(4)	1
K1	0,24545(13)	0,93105(8)	0,53677(7)	0,0208(4)	1
O9	0,1173(3)	0,6700(2)	0,49776(18)	0,0132(12)	1
O13	0,1001(4)	0,5170(2)	0,41070(19)	0,0143(12)	1
O10	0,0812(4)	0,6313(3)	0,58175(18)	0,0174(13)	1
O14	0,1866(4)	0,4158(2)	0,44276(18)	0,0132(12)	1
O7	0,3934(4)	0,7301(2)	0,55443(19)	0,0153(13)	1
O18	0,3946(4)	0,4501(3)	0,3662(2)	0,0183(13)	1
O11	0,3448(4)	0,5580(2)	0,51909(19)	0,0158(13)	1
O12	0,3371(4)	0,5449(2)	0,6121(2)	0,0182(13)	1
O8	0,3377(4)	0,7212(3)	0,63815(19)	0,0181(13)	1
O5	0,1639(4)	0,8319(3)	0,4920(2)	0,0221(14)	1
O16	0,1619(4)	0,3414(3)	0,3124(2)	0,0230(14)	1
O15	0,0359(4)	0,4291(3)	0,28196(19)	0,0196(14)	1
O17	0,2788(4)	0,5327(3)	0,3157(2)	0,0186(13)	1
O1	0,4074(5)	0,9367(3)	0,4981(3)	0,0356(18)	1
O3	0,1365(5)	1,0085(3)	0,4783(2)	0,0314(16)	1
O6	0,1587(5)	0,8527(3)	0,5848(2)	0,0306(16)	1
N4	0,2328(5)	0,6224(3)	0,6609(2)	0,0180(16)	1
N3	0,3070(4)	0,6649(3)	0,4743(2)	0,0137(15)	1
O4	0,1764(5)	1,0244(3)	0,5733(2)	0,0328(17)	1
O2	0,4278(5)	0,9275(3)	0,5944(2)	0,0387(19)	1
N5	0,0742(5)	0,5439(3)	0,3132(2)	0,0170(16)	1
C20	0,3863(6)	0,7506(4)	0,5096(3)	0,0177(13)	1
H20A	0,4397	0,7759	0,5080	0,021	1
H20B	0,3271	0,7719	0,5007	0,021	1
N6	0,3061(5)	0,3481(3)	0,3939(2)	0,0195(17)	1
C37	0,0480(6)	0,5794(4)	0,3493(3)	0,020(2)	1
H37A	-0,0049	0,6039	0,3357	0,023	1
H37B	0,1021	0,6034	0,3620	0,023	1
C28	0,0119(5)	0,6584(4)	0,5491(3)	0,0176(19)	1
H28A	0,0150	0,6991	0,5543	0,021	1
H28B	-0,0516	0,6454	0,5521	0,021	1
C27	0,0290(5)	0,6457(4)	0,5034(3)	0,0176(19)	1
H27A	0,0310	0,6049	0,4991	0,021	1
H27B	-0,0227	0,6610	0,4803	0,021	1
C31	0,3273(6)	0,6125(4)	0,4525(3)	0,018(2)	1
H31A	0,3571	0,6213	0,4262	0,022	1
H31B	0,2672	0,5932	0,4409	0,022	1
C39	0,0774(6)	0,4876(4)	0,4484(3)	0,021(2)	1
H39A	0,0262	0,4607	0,4379	0,025	1
H39B	0,0556	0,5140	0,4696	0,025	1
C25	0,2228(5)	0,6910(4)	0,4477(3)	0,0158(18)	1
H25A	0,2283	0,6906	0,4153	0,019	1
H25B	0,2204	0,7303	0,4571	0,019	1
C26	0,1322(5)	0,6631(4)	0,4525(3)	0,0167(19)	1
H26A	0,0792	0,6797	0,4310	0,020	1
H26B	0,1353	0,6229	0,4455	0,020	1
C40	0,1627(6)	0,4577(4)	0,4719(3)	0,0180(19)	1
H40A	0,2157	0,4841	0,4799	0,022	1
H40B	0,1502	0,4406	0,5002	0,022	1
C32	0,3906(6)	0,5741(4)	0,4836(3)	0,020(2)	1
H32A	0,4050	0,5408	0,4667	0,024	1
H32B	0,4505	0,5931	0,4961	0,024	1
C19	0,3877(6)	0,7028(4)	0,4779(3)	0,0177(13)	1
H19A	0,3899	0,7176	0,4473	0,021	1
H19B	0,4461	0,6812	0,4880	0,021	1
N2	0,2616(7)	0,9418(4)	0,6381(3)	0,036(2)	1

C22	0,4204(6)	0,7504(4)	0,6335(3)	0,023(2)	1
H22A	0,4751	0,7249	0,6390	0,027	1
H22B	0,4321	0,7809	0,6560	0,027	1
C53	0,4381(6)	0,3964(4)	0,3682(3)	0,020(2)	1
H53A	0,5074	0,4003	0,3745	0,024	1
H53B	0,4193	0,3770	0,3388	0,024	1
N1	0,2268(6)	0,9187(3)	0,4347(3)	0,029(2)	1
C41	0,2588(6)	0,3795(4)	0,4660(3)	0,0256(16)	1
H41A	0,2401	0,3649	0,4939	0,031	1
H41B	0,3183	0,4004	0,4749	0,031	1
C36	0,2952(6)	0,5767(4)	0,6813(3)	0,022(2)	1
H36A	0,2738	0,5637	0,7089	0,026	1
H36B	0,3598	0,5915	0,6906	0,026	1
C24	0,2529(6)	0,6735(4)	0,6881(3)	0,023(2)	1
H24A	0,2552	0,6640	0,7204	0,028	1
H24B	0,2001	0,6999	0,6790	0,028	1
C38	0,0194(6)	0,5462(4)	0,3870(3)	0,0191(19)	1
H38A	-0,0055	0,5714	0,4081	0,023	1
H38B	-0,0307	0,5194	0,3744	0,023	1
C51	0,3783(6)	0,5395(4)	0,3315(3)	0,021(2)	1
H51A	0,3900	0,5560	0,3622	0,026	1
H51B	0,4045	0,5649	0,3110	0,026	1
C29	0,0652(5)	0,6404(4)	0,6263(3)	0,020(2)	1
H29A	0,0000	0,6296	0,6281	0,024	1
H29B	0,0731	0,6804	0,6339	0,024	1
C50	0,2313(6)	0,5852(4)	0,3097(3)	0,021(2)	1
H50A	0,2635	0,6102	0,2912	0,025	1
H50B	0,2326	0,6030	0,3396	0,025	1
C34	0,3441(6)	0,4986(4)	0,5827(3)	0,024(2)	1
H34A	0,2803	0,4856	0,5688	0,028	1
H34B	0,3775	0,4675	0,6005	0,028	1
C43	-0,0126(6)	0,5236(4)	0,2835(3)	0,025(2)	1
H43A	-0,0411	0,5547	0,2640	0,030	1
H43B	-0,0582	0,5123	0,3027	0,030	1
C30	0,1338(6)	0,6066(4)	0,6594(3)	0,022(2)	1
H30A	0,1188	0,6110	0,6901	0,027	1
H30B	0,1259	0,5668	0,6510	0,027	1
C48	0,2935(6)	0,3013(4)	0,3618(3)	0,026(2)	1
H48A	0,3152	0,2667	0,3783	0,031	1
H48B	0,3333	0,3075	0,3387	0,031	1
C44	0,0024(6)	0,4759(5)	0,2541(3)	0,030(2)	1
H44A	-0,0574	0,4663	0,2337	0,036	1
H44B	0,0491	0,4862	0,2352	0,036	1
C21	0,4088(6)	0,7738(4)	0,5866(3)	0,021(2)	1
H21A	0,3546	0,7998	0,5813	0,025	1
H21B	0,4660	0,7948	0,5833	0,025	1
C49	0,1309(6)	0,5758(4)	0,2863(3)	0,024(2)	1
H49A	0,1005	0,6124	0,2788	0,029	1
H49B	0,1311	0,5560	0,2574	0,029	1
C54	0,4066(6)	0,3634(4)	0,4054(3)	0,025(2)	1
H54A	0,4449	0,3291	0,4111	0,030	1
H54B	0,4175	0,3857	0,4337	0,030	1
C52	0,4251(6)	0,4838(4)	0,3325(3)	0,022(2)	1
H52A	0,4083	0,4657	0,3025	0,027	1
H52B	0,4943	0,4883	0,3397	0,027	1
C35	0,2980(6)	0,5283(4)	0,6504(3)	0,026(2)	1
H35A	0,3367	0,4982	0,6670	0,032	1
H35B	0,2335	0,5138	0,6401	0,032	1
C23	0,3430(6)	0,7023(4)	0,6837(3)	0,023(2)	1
H23A	0,3537	0,7343	0,7048	0,027	1
H23B	0,3965	0,6762	0,6919	0,027	1
C46	0,0744(6)	0,3322(4)	0,2833(3)	0,024(2)	1
H46A	0,0257	0,3243	0,3016	0,029	1
H46B	0,0793	0,2995	0,2639	0,029	1
C42	0,2732(6)	0,3324(4)	0,4356(3)	0,0256(16)	1
H42A	0,3194	0,3063	0,4529	0,031	1
H42B	0,2129	0,3121	0,4271	0,031	1
C33	0,3960(6)	0,5156(4)	0,5466(3)	0,023(2)	1
H33A	0,4591	0,5296	0,5605	0,027	1
H33B	0,4043	0,4830	0,5276	0,027	1
C13	0,1999(7)	0,8607(4)	0,4211(3)	0,033(3)	1
H13A	0,1766	0,8596	0,3880	0,039	1
H13B	0,2564	0,8367	0,4280	0,039	1
C15	0,0938(6)	0,8102(4)	0,5150(4)	0,029(2)	1
H15A	0,0689	0,7749	0,5006	0,035	1
H15B	0,0409	0,8369	0,5126	0,035	1
C16	0,1340(7)	0,8002(4)	0,5634(4)	0,032(2)	1
H16A	0,0873	0,7810	0,5783	0,039	1
H16B	0,1905	0,7763	0,5661	0,039	1

C47	0,1922(7)	0,2938(4)	0,3380(3)	0,030(2)	1
H47A	0,1871	0,2608	0,3179	0,036	1
H47B	0,1516	0,2876	0,3608	0,036	1
C45	0,0466(7)	0,3817(4)	0,2544(3)	0,030(2)	1
H45A	0,0953	0,3895	0,2360	0,036	1
H45B	-0,0135	0,3742	0,2335	0,036	1
C14	0,1261(7)	0,8381(4)	0,4445(3)	0,029(2)	1
H14A	0,0715	0,8637	0,4403	0,035	1
H14B	0,1044	0,8016	0,4313	0,035	1
C1	0,3173(8)	0,9323(4)	0,4223(4)	0,037(3)	1
H1A	0,3234	0,9732	0,4206	0,044	1
H1B	0,3187	0,9169	0,3918	0,044	1
C102	0,0036(7)	0,7153(4)	0,2808(4)	0,036(3)	1
H102	-0,0589	0,7094	0,2855	0,043	1
C101	0,0724(7)	0,7282(5)	0,3183(4)	0,038(3)	1
H101	0,0575	0,7315	0,3477	0,045	1
C18	0,1924(9)	0,9043(4)	0,6528(4)	0,041(3)	1
H18A	0,1295	0,9218	0,6451	0,049	1
H18B	0,2080	0,9007	0,6862	0,049	1
C7	0,1542(9)	0,9569(5)	0,4118(4)	0,042(3)	1
H7A	0,0915	0,9403	0,4118	0,051	1
H7B	0,1615	0,9612	0,3799	0,051	1
C100	0,1627(7)	0,7359(4)	0,3112(4)	0,035(3)	1
H100	0,2123	0,7432	0,3361	0,043	1
C17	0,1870(9)	0,8477(5)	0,6327(4)	0,042(3)	1
H17A	0,2492	0,8293	0,6401	0,051	1
H17B	0,1408	0,8249	0,6452	0,051	1
C11	0,1598(8)	1,0246(5)	0,6187(3)	0,039(3)	1
H11A	0,1028	1,0024	0,6205	0,046	1
H11B	0,1493	1,0631	0,6282	0,046	1
C10	0,1066(9)	1,0559(5)	0,5439(4)	0,042(3)	1
H10A	0,1006	1,0933	0,5569	0,050	1
H10B	0,0449	1,0370	0,5404	0,050	1
C9	0,1354(9)	1,0614(5)	0,4983(4)	0,043(3)	1
H9A	0,0904	1,0858	0,4784	0,052	1
H9B	0,1987	1,0784	0,5020	0,052	1
C12	0,2428(9)	1,0002(5)	0,6490(4)	0,049(3)	1
H12A	0,2990	1,0229	0,6469	0,058	1
H12B	0,2327	1,0022	0,6807	0,058	1
N100	0,0199(6)	0,7108(4)	0,2390(3)	0,044(3)	1
C104	0,1810(8)	0,7331(5)	0,2679(4)	0,046(3)	1
H104	0,2425	0,7398	0,2621	0,055	1
C103	0,1082(7)	0,7203(5)	0,2335(4)	0,046(3)	1
H103	0,1211	0,7180	0,2036	0,056	1
C2	0,4009(7)	0,9092(5)	0,4559(4)	0,040(3)	1
H2A	0,3925	0,8688	0,4600	0,049	1
H2B	0,4596	0,9149	0,4441	0,049	1
C8	0,1579(9)	1,0133(5)	0,4335(4)	0,041(3)	1
H8A	0,2214	1,0295	0,4353	0,050	1
H8B	0,1117	1,0383	0,4148	0,050	1
C5	0,4329(9)	0,9502(7)	0,6391(4)	0,064(4)	1
H5A	0,4254	0,9911	0,6373	0,076	1
H5B	0,4951	0,9418	0,6579	0,076	1
C6	0,3572(9)	0,9255(6)	0,6599(4)	0,057(4)	1
H6A	0,3623	0,8845	0,6588	0,068	1
H6B	0,3673	0,9366	0,6922	0,068	1
C4	0,4971(8)	0,9516(6)	0,5728(5)	0,061(4)	1
H4A	0,5601	0,9470	0,5920	0,074	1
H4B	0,4847	0,9918	0,5680	0,074	1
C3	0,4943(7)	0,9232(6)	0,5280(5)	0,051(3)	1
H3A	0,5483	0,9356	0,5145	0,061	1
H3B	0,4991	0,8824	0,5325	0,061	1
C300	0,1470(9)	0,9489(7)	0,2887(4)	0,055(4)	1
C304	0,0323(17)	0,8800(7)	0,2890(5)	0,090(7)	1
H304	0,0161	0,8418	0,2897	0,108	1
C305	0,1237(15)	0,8949(7)	0,2889(5)	0,077(5)	1
H305	0,1704	0,8671	0,2890	0,092	1
C301	0,0775(9)	0,9884(5)	0,2867(4)	0,046(3)	1
H301	0,0942	1,0265	0,2852	0,056	1
C302	-0,0137(10)	0,9753(7)	0,2869(4)	0,056(4)	1
H302	-0,0603	1,0034	0,2861	0,067	1
C303	-0,0359(12)	0,9199(8)	0,2882(4)	0,072(5)	1
H303	-0,0990	0,9091	0,2885	0,087	1
C306	0,2461(12)	0,9631(9)	0,2898(5)	0,105(7)	1
H30Z	0,2865	0,9345	0,3066	0,158	1
H30D	0,2600	0,9992	0,3049	0,158	1
H30E	0,2580	0,9654	0,2588	0,158	1

C201	0,2163(7)	0,1527(5)	0,3957(4)	0,050(3)	1
H201	0,2428	0,1597	0,4266	0,060	0,5
H20Z	0,1912	0,1602	0,4222	0,060	0,5
N200	0,2340(17)	0,1274(11)	0,3237(7)	0,059(6)	0,5
C204	0,1391(16)	0,1386(12)	0,3109(9)	0,054(7)	0,5
H204	0,1128	0,1356	0,2795	0,065	0,5
C200	0,2770(13)	0,1331(9)	0,3685(6)	0,034(5)	0,5
H200	0,3413	0,1244	0,3795	0,040	0,5
C203	0,0791(16)	0,1538(10)	0,3396(6)	0,046(6)	0,5
H203	0,0130	0,1578	0,3301	0,055	0,5
C202	0,1249(12)	0,1625(10)	0,3829(7)	0,047(6)	0,5
H202	0,0903	0,1761	0,4046	0,056	0,5
C403	0,1484(15)	0,1480(11)	0,3555(6)	0,047(6)	0,5
H403	0,0829	0,1529	0,3549	0,057	0,5
C401	0,3445(17)	0,1372(11)	0,3645(6)	0,051(6)	0,5
H401	0,4104	0,1344	0,3656	0,061	0,5
C402	0,3099(12)	0,1482(12)	0,4027(8)	0,061(7)	0,5
H402	0,3488	0,1524	0,4317	0,073	0,5
C400	0,2827(16)	0,1301(12)	0,3243(8)	0,052(7)	0,5
H400	0,3095	0,1203	0,2988	0,062	0,5
N400	0,1844(18)	0,1358(12)	0,3166(9)	0,067(7)	0,5

Tabelle 7.26: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	0,01270(15)	0,01211(17)	0,01764(16)	0,00290(13)	0,00448(12)	0,00089(12)
Bi2	0,01369(14)	0,01660(18)	0,01479(15)	0,00073(13)	0,00495(12)	0,00141(13)
Bi5	0,01422(15)	0,01939(19)	0,02042(17)	0,00219(14)	-0,00062(13)	-0,00187(14)
Bi9	0,01320(15)	0,01527(18)	0,01661(16)	0,00056(13)	0,00233(12)	0,00427(13)
Bi7	0,02109(16)	0,01714(18)	0,01772(17)	0,00417(14)	0,00831(13)	-0,00156(14)
Bi6	0,02174(17)	0,0223(2)	0,01457(16)	0,00371(14)	0,00124(13)	0,00116(14)
Bi11	0,01396(15)	0,02083(19)	0,01921(17)	-0,00356(14)	-0,00023(13)	-0,00037(14)
Bi4	0,01440(15)	0,0239(2)	0,02214(18)	0,00701(15)	0,00468(13)	0,00524(14)
Bi8	0,01040(14)	0,02129(19)	0,02221(17)	-0,00223(14)	0,00501(13)	-0,00112(13)
Bi3	0,01884(16)	0,01460(18)	0,02184(17)	0,00353(14)	0,00601(13)	0,00307(13)
Bi10	0,02708(18)	0,0226(2)	0,01854(17)	-0,00525(15)	0,00563(14)	0,00391(15)
K2	0,0100(8)	0,0143(10)	0,0142(9)	0,0002(7)	0,0026(7)	0,0005(7)
K3	0,0118(8)	0,0127(10)	0,0121(9)	0,0003(7)	0,0007(7)	-0,0004(7)
K1	0,0257(10)	0,0157(11)	0,0222(10)	-0,0036(8)	0,0081(8)	-0,0058(8)
O9	0,008(3)	0,019(3)	0,013(3)	-0,002(2)	0,002(2)	-0,001(2)
O13	0,015(3)	0,010(3)	0,018(3)	0,003(2)	0,006(2)	0,002(2)
O10	0,012(3)	0,027(4)	0,014(3)	0,001(3)	0,003(2)	0,004(3)
O14	0,014(3)	0,012(3)	0,012(3)	0,005(2)	0,000(2)	0,003(2)
O7	0,018(3)	0,011(3)	0,017(3)	0,002(2)	0,003(2)	-0,004(2)
O18	0,014(3)	0,020(4)	0,022(3)	0,001(3)	0,006(2)	0,002(3)
O11	0,015(3)	0,014(3)	0,019(3)	0,003(3)	0,005(2)	0,006(2)
O12	0,020(3)	0,011(3)	0,025(3)	0,001(3)	0,007(3)	-0,003(3)
O8	0,015(3)	0,022(4)	0,015(3)	0,000(3)	-0,002(2)	-0,004(3)
O5	0,019(3)	0,022(4)	0,023(3)	-0,006(3)	-0,003(3)	-0,005(3)
O16	0,027(3)	0,015(4)	0,029(4)	-0,010(3)	0,010(3)	-0,009(3)
O15	0,019(3)	0,027(4)	0,013(3)	-0,006(3)	0,003(2)	-0,005(3)
O17	0,014(3)	0,020(4)	0,022(3)	0,003(3)	0,003(2)	0,000(3)
O1	0,031(4)	0,021(4)	0,059(5)	-0,003(4)	0,019(4)	-0,004(3)
O3	0,051(4)	0,016(4)	0,032(4)	-0,004(3)	0,018(3)	0,008(3)
O6	0,051(4)	0,017(4)	0,028(4)	-0,001(3)	0,019(3)	-0,008(3)
N4	0,013(3)	0,028(5)	0,014(4)	-0,003(3)	0,004(3)	-0,005(3)
N3	0,008(3)	0,023(4)	0,010(3)	-0,003(3)	0,001(3)	-0,004(3)
O4	0,045(4)	0,020(4)	0,036(4)	-0,008(3)	0,016(3)	-0,002(3)
O2	0,024(4)	0,041(5)	0,044(5)	-0,018(4)	-0,011(3)	-0,009(3)
N5	0,016(4)	0,017(4)	0,016(4)	0,006(3)	0,000(3)	0,001(3)
C20	0,015(3)	0,016(4)	0,024(3)	0,008(3)	0,008(3)	0,002(3)
N6	0,014(3)	0,021(5)	0,025(4)	0,002(3)	0,008(3)	0,001(3)
C37	0,023(5)	0,017(5)	0,021(5)	0,004(4)	0,009(4)	0,008(4)
C28	0,010(4)	0,019(5)	0,023(5)	0,000(4)	0,000(3)	-0,003(4)
C27	0,010(4)	0,016(5)	0,026(5)	-0,003(4)	0,000(3)	-0,006(4)
C31	0,017(4)	0,026(6)	0,013(4)	-0,005(4)	0,007(3)	-0,001(4)
C39	0,032(5)	0,015(5)	0,020(5)	-0,001(4)	0,012(4)	0,003(4)

C25	0,017(4)	0,014(5)	0,017(4)	0,004(4)	0,004(3)	0,000(4)
C26	0,014(4)	0,024(5)	0,013(4)	0,001(4)	0,005(3)	0,000(4)
C40	0,027(5)	0,018(5)	0,010(4)	0,002(4)	0,006(4)	-0,003(4)
C32	0,020(4)	0,020(5)	0,019(5)	-0,010(4)	0,003(4)	0,002(4)
C19	0,015(3)	0,016(4)	0,024(3)	0,008(3)	0,008(3)	0,002(3)
N2	0,061(6)	0,029(5)	0,017(4)	-0,008(4)	0,005(4)	-0,001(5)
C22	0,018(4)	0,025(6)	0,023(5)	0,005(4)	0,000(4)	-0,008(4)
C53	0,015(4)	0,021(5)	0,026(5)	0,001(4)	0,010(4)	0,002(4)
N1	0,049(5)	0,020(5)	0,022(4)	-0,001(4)	0,014(4)	0,010(4)
C41	0,023(3)	0,025(4)	0,028(4)	0,016(3)	0,002(3)	0,008(3)
C36	0,023(5)	0,032(6)	0,011(4)	0,002(4)	0,004(4)	0,001(4)
C24	0,023(5)	0,035(6)	0,012(4)	-0,001(4)	0,005(4)	-0,004(4)
C38	0,020(4)	0,012(5)	0,026(5)	0,000(4)	0,008(4)	-0,002(4)
C51	0,019(4)	0,015(5)	0,030(5)	0,002(4)	0,005(4)	-0,003(4)
C29	0,010(4)	0,031(6)	0,020(5)	-0,002(4)	0,006(3)	-0,006(4)
C50	0,024(5)	0,013(5)	0,027(5)	0,002(4)	0,012(4)	0,001(4)
C34	0,030(5)	0,011(5)	0,024(5)	0,002(4)	-0,010(4)	0,001(4)
C43	0,014(4)	0,038(6)	0,020(5)	0,002(4)	-0,006(4)	0,007(4)
C30	0,019(4)	0,029(6)	0,020(5)	0,007(4)	0,006(4)	-0,008(4)
C48	0,018(5)	0,014(5)	0,047(6)	0,000(5)	0,009(4)	0,006(4)
C44	0,020(5)	0,048(7)	0,017(5)	0,005(5)	-0,009(4)	0,004(5)
C21	0,020(4)	0,015(5)	0,027(5)	0,000(4)	0,001(4)	-0,006(4)
C49	0,027(5)	0,021(5)	0,024(5)	0,015(4)	0,003(4)	0,006(4)
C54	0,014(4)	0,028(6)	0,034(6)	0,009(4)	0,004(4)	0,009(4)
C52	0,019(4)	0,023(6)	0,028(5)	0,002(4)	0,013(4)	-0,001(4)
C35	0,015(4)	0,030(6)	0,034(6)	0,012(5)	0,005(4)	-0,006(4)
C23	0,021(5)	0,032(6)	0,014(4)	0,001(4)	0,000(4)	-0,007(4)
C46	0,022(5)	0,037(6)	0,015(5)	-0,002(4)	0,006(4)	-0,014(4)
C42	0,023(3)	0,025(4)	0,028(4)	0,016(3)	0,002(3)	0,008(3)
C33	0,026(5)	0,014(5)	0,024(5)	0,000(4)	-0,003(4)	0,000(4)
C13	0,047(6)	0,032(6)	0,019(5)	-0,008(4)	0,006(5)	0,017(5)
C15	0,021(5)	0,015(5)	0,051(7)	-0,005(5)	0,004(5)	-0,003(4)
C16	0,038(6)	0,012(5)	0,052(7)	0,001(5)	0,021(5)	-0,003(4)
C47	0,042(6)	0,014(5)	0,037(6)	-0,002(4)	0,014(5)	-0,005(4)
C45	0,025(5)	0,043(7)	0,020(5)	-0,010(5)	0,001(4)	-0,016(5)
C14	0,031(5)	0,022(6)	0,030(6)	-0,007(4)	-0,008(4)	0,008(4)
C1	0,062(7)	0,019(6)	0,038(6)	0,009(5)	0,029(6)	0,009(5)
C102	0,016(5)	0,028(6)	0,062(8)	0,025(6)	0,007(5)	0,015(4)
C101	0,039(6)	0,036(7)	0,043(7)	0,011(5)	0,022(5)	0,005(5)
C18	0,078(8)	0,022(6)	0,028(6)	0,000(5)	0,022(6)	0,004(6)
C7	0,066(8)	0,033(7)	0,028(6)	0,009(5)	0,006(5)	0,028(6)
C100	0,032(6)	0,024(6)	0,046(7)	0,010(5)	-0,004(5)	-0,005(5)
C17	0,076(8)	0,026(7)	0,032(6)	0,009(5)	0,029(6)	0,003(6)
C11	0,066(8)	0,020(6)	0,031(6)	-0,015(5)	0,013(6)	-0,003(5)
C10	0,065(8)	0,021(6)	0,045(7)	-0,009(5)	0,024(6)	0,004(6)
C9	0,062(8)	0,024(7)	0,048(7)	-0,002(5)	0,021(6)	0,007(6)
C12	0,073(9)	0,040(8)	0,034(7)	-0,014(6)	0,013(6)	-0,009(6)
N100	0,033(5)	0,054(7)	0,043(6)	0,031(5)	0,001(4)	0,005(5)
C104	0,032(6)	0,058(9)	0,052(8)	0,029(6)	0,016(5)	0,002(6)
C103	0,035(6)	0,070(9)	0,035(6)	0,037(6)	0,010(5)	0,014(6)
C2	0,041(6)	0,028(7)	0,063(8)	0,005(6)	0,036(6)	0,001(5)
C8	0,066(8)	0,027(7)	0,036(6)	0,007(5)	0,020(6)	0,017(6)
C5	0,046(7)	0,083(11)	0,053(8)	-0,044(8)	-0,014(6)	-0,002(7)
C6	0,072(9)	0,065(10)	0,026(6)	-0,020(6)	-0,010(6)	0,010(8)
C4	0,033(7)	0,053(9)	0,095(11)	-0,015(8)	0,006(7)	-0,027(6)
C3	0,027(6)	0,049(8)	0,081(10)	0,004(7)	0,020(6)	-0,013(6)
C300	0,057(8)	0,087(12)	0,024(6)	0,016(7)	0,015(6)	0,022(8)
C304	0,17(2)	0,039(10)	0,035(8)	0,010(7)	-0,034(11)	-0,010(12)
C305	0,140(17)	0,048(11)	0,036(8)	0,007(7)	0,001(9)	0,023(11)
C301	0,076(9)	0,040(8)	0,026(6)	0,000(5)	0,015(6)	0,014(7)
C302	0,063(9)	0,079(12)	0,029(7)	0,003(7)	0,012(6)	0,008(8)
C303	0,094(12)	0,077(13)	0,032(7)	0,008(8)	-0,022(7)	-0,031(10)
C306	0,110(14)	0,16(2)	0,052(10)	0,061(11)	0,043(9)	0,053(13)

[K([2.2.2]Krypt)]₃Bi₁₁ · 2 *py* · *tol* (12b)

Verbindung **12b** kristallisiert in Form schwarzer Nadeln.

Summenformel	C ₇₁ H ₁₂₆ Bi ₁₁ K ₃ N ₈ O ₁₈
Molare Masse /g/mol	3821,95
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> /Å	14,9956(10), 24,999(2), 27,427(3)
α , β , γ /°	90,00, 101,671(4), 90,00
Zellvolumen <i>V</i> /Å ³	10069,3(15)
Formeleinheit pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenografische Dichte ρ /g/cm ³	2,521
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ /mm ⁻¹	19,330
Messtemperatur /K	100
Messbereich θ /°	2,17-25,50
Gemessene Reflexe	34340
R_{int}	0,1078
Unabhängige Reflexe	14852
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8433
Anzahl der verfeinerten Parameter	460
Maximale Restelektronendichte /e·Å ³	3,33/−2,27
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; ωR_2 für alle Reflexe	0,0766; 0,1885
GooF	0,964
Absorptionskorrektur	numerisch
min/max	0,3402/0,7855

Die Koordinaten der Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung mit einbezogen.

Tabelle 7.27: Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$	Besetzungsfaktor
O1	0,1019(12)	0,5622(7)	1,1373(8)	0,0326(12)	1
O2	0,2368(12)	0,3769(7)	0,8908(8)	0,0326(12)	1
O3	0,0807(12)	0,4192(7)	1,0121(7)	0,0326(12)	1
O4	0,6995(12)	0,4990(7)	0,7199(8)	0,0326(12)	1
O5	0,6342(12)	0,3743(7)	0,6023(8)	0,0326(12)	1
O6	0,4830(12)	0,2255(7)	0,9203(8)	0,0326(12)	1
O7	0,0856(12)	0,4551(7)	1,1623(8)	0,0326(12)	1
O8	0,1617(12)	0,5202(7)	0,9965(8)	0,0326(12)	1
O9	0,1788(12)	0,2238(7)	0,9527(8)	0,0326(12)	1
O10	0,4142(12)	0,3855(7)	0,9486(8)	0,0326(12)	1
O11	0,7661(12)	0,4248(7)	0,5584(8)	0,0326(12)	1
O12	0,3342(12)	0,2342(7)	0,8385(8)	0,0326(12)	1
O13	0,5982(12)	0,5599(7)	0,5330(8)	0,0326(12)	1
O14	0,3728(12)	0,5111(7)	1,1238(8)	0,0326(12)	1
O15	0,3278(12)	0,4003(7)	1,1185(8)	0,0326(12)	1
O16	0,7977(12)	0,5668(7)	0,6597(8)	0,0326(12)	1
O17	0,4892(12)	0,5207(7)	0,5975(8)	0,0326(12)	1
O18	0,3215(12)	0,2549(7)	1,0314(8)	0,0326(12)	1
N1	0,4937(15)	0,2919(9)	1,0108(10)	0,035(2)	1
N2	0,7938(15)	0,5416(9)	0,5554(10)	0,035(2)	1
N3	0,1600(15)	0,2702(9)	0,8531(10)	0,035(2)	1
N4	0,1403(15)	0,3647(9)	1,1087(10)	0,035(2)	1
N5	0,5446(15)	0,4339(9)	0,6693(10)	0,035(2)	1
N6	0,2429(15)	0,5914(9)	1,0775(10)	0,035(2)	1
C1	0,4517(19)	0,5470(11)	0,5538(12)	0,0362(17)	1
H1A	0,3963	0,5651	0,5575	0,043	1
H1B	0,4364	0,5213	0,5269	0,043	1
C2	0,5142(18)	0,5842(12)	0,5426(12)	0,0362(17)	1
H2A	0,5299	0,6090	0,5702	0,043	1
H2B	0,4855	0,6044	0,5135	0,043	1
C3	0,2916(18)	0,4212(12)	0,8887(12)	0,0362(17)	1
H3A	0,2539	0,4527	0,8803	0,043	1
H3B	0,3264	0,4160	0,8629	0,043	1
C4	0,1706(19)	0,2247(12)	1,0019(11)	0,0362(17)	1
H4A	0,1251	0,1986	1,0066	0,043	1
H4B	0,1488	0,2597	1,0094	0,043	1
C5	0,8763(19)	0,5692(12)	0,6375(12)	0,0362(17)	1
H5A	0,9187	0,5955	0,6548	0,043	1
H5B	0,9066	0,5347	0,6407	0,043	1
C6	0,0962(19)	0,2270(12)	0,9193(11)	0,0362(17)	1
H6A	0,0594	0,1961	0,9237	0,043	1
H6B	0,0640	0,2587	0,9267	0,043	1
C7	0,4054(18)	0,2451(12)	1,0653(12)	0,0362(17)	1
H7A	0,4304	0,2109	1,0581	0,043	1
H7B	0,3957	0,2443	1,0992	0,043	1
C8	0,1610(19)	0,5760(11)	0,9898(12)	0,0362(17)	1
H8A	0,1045	0,5910	0,9958	0,043	1
H8B	0,1663	0,5848	0,9561	0,043	1
C9	0,6039(19)	0,3484(12)	0,6402(12)	0,0362(17)	1
H9A	0,6516	0,3479	0,6699	0,043	1
H9B	0,5881	0,3117	0,6306	0,043	1
C10	0,0287(19)	0,4996(11)	1,1782(12)	0,0362(17)	1
H10A	-0,0259	0,5048	1,1528	0,043	1
H10B	0,0103	0,4895	1,2088	0,043	1
C11	0,4271(19)	0,4809(12)	0,6102(12)	0,0362(17)	1
H11A	0,4252	0,4498	0,5889	0,043	1
H11B	0,3662	0,4956	0,6060	0,043	1
C12	0,0809(19)	0,5503(11)	1,1859(12)	0,0362(17)	1
H12A	0,0447	0,5787	1,1963	0,043	1
H12B	0,1363	0,5459	1,2109	0,043	1
C13	0,2517(18)	0,2190(12)	0,8075(12)	0,0362(17)	1
H13A	0,2313	0,1855	0,8195	0,043	1
H13B	0,2619	0,2129	0,7741	0,043	1
C14	0,102(2)	0,4357(11)	0,9635(12)	0,0362(17)	1
H14A	0,0591	0,4195	0,9364	0,043	1
H14B	0,1628	0,4236	0,9615	0,043	1
C15	0,2581(18)	0,2129(12)	1,0382(12)	0,0362(17)	1
H15A	0,2482	0,2131	1,0721	0,043	1
H15B	0,2815	0,1781	1,0314	0,043	1
C16	0,4623(19)	0,4652(12)	0,6647(11)	0,0362(17)	1
H16A	0,4747	0,4972	0,6849	0,043	1
H16B	0,4163	0,4446	0,6766	0,043	1

7.1 Kristallstrukturen

C17	0,5654(19)	0,2415(12)	0,9476(12)	0,0362(17)	1
H17A	0,5828	0,2751	0,9345	0,043	1
H17B	0,6113	0,2151	0,9445	0,043	1
C18	0,1685(19)	0,3716(11)	0,8454(12)	0,0362(17)	1
H18A	0,1976	0,3695	0,8170	0,043	1
H18B	0,1285	0,4025	0,8412	0,043	1
C19	0,245(2)	0,5994(13)	1,0283(14)	0,052(2)	1
H19A	0,3000	0,5835	1,0216	0,062	1
H19B	0,2480	0,6376	1,0226	0,062	1
C20	0,181(2)	0,2588(11)	0,8055(12)	0,0400(19)	1
H20A	0,2001	0,2916	0,7917	0,048	1
H20B	0,1262	0,2464	0,7833	0,048	1
C21	0,068(2)	0,3485(12)	1,0636(12)	0,0400(19)	1
H21A	0,0592	0,3101	1,0647	0,048	1
H21B	0,0109	0,3653	1,0664	0,048	1
C22	0,412(2)	0,4200(11)	1,1468(12)	0,0400(19)	1
H22A	0,4587	0,3929	1,1492	0,048	1
H22B	0,4048	0,4291	1,1802	0,048	1
C23	0,740(2)	0,5506(11)	0,7354(13)	0,0400(19)	1
H23A	0,7607	0,5511	0,7712	0,048	1
H23B	0,6946	0,5785	0,7264	0,048	1
C24	0,151(2)	0,6138(11)	1,1422(12)	0,0400(19)	1
H24A	0,2066	0,6110	1,1674	0,048	1
H24B	0,1135	0,6417	1,1522	0,048	1
C25	0,306(2)	0,3528(11)	1,1442(12)	0,0400(19)	1
H25A	0,2994	0,3616	1,1777	0,048	1
H25B	0,3542	0,3263	1,1462	0,048	1
C26	0,587(2)	0,4319(11)	0,7176(12)	0,0400(19)	1
H26A	0,6363	0,4063	0,7207	0,048	1
H26B	0,5440	0,4182	0,7366	0,048	1
C27	0,438(2)	0,4699(11)	1,1205(13)	0,0400(19)	1
H27A	0,4989	0,4817	1,1363	0,048	1
H27B	0,4383	0,4619	1,0859	0,048	1
C28	0,468(2)	0,3907(11)	0,9944(12)	0,0400(19)	1
H28A	0,4310	0,3905	1,0196	0,048	1
H28B	0,5003	0,4246	0,9966	0,048	1
C29	0,099(2)	0,3603(11)	1,1538(12)	0,0400(19)	1
H29A	0,0660	0,3268	1,1520	0,048	1
H29B	0,1481	0,3586	1,1829	0,048	1
C30	0,404(2)	0,5601(11)	1,1066(13)	0,0400(19)	1
H30A	0,4109	0,5565	1,0724	0,048	1
H30B	0,4625	0,5699	1,1269	0,048	1
C31	0,538(2)	0,3442(11)	1,0042(13)	0,0400(19)	1
H31A	0,5686	0,3416	0,9765	0,048	1
H31B	0,5831	0,3520	1,0339	0,048	1
C32	0,562(2)	0,2480(11)	0,9979(12)	0,0400(19)	1
H32A	0,6231	0,2570	1,0158	0,048	1
H32B	0,5463	0,2138	1,0105	0,048	1
C33	0,474(2)	0,2917(11)	1,0591(12)	0,0400(19)	1
H33A	0,4467	0,3258	1,0650	0,048	1
H33B	0,5295	0,2875	1,0836	0,048	1
C34	0,174(2)	0,6275(11)	1,0927(12)	0,0400(19)	1
H34A	0,1184	0,6261	1,0673	0,048	1
H34B	0,1963	0,6640	1,0939	0,048	1
C35	0,106(2)	0,2292(11)	0,8708(12)	0,0400(19)	1
H35A	0,0454	0,2313	0,8503	0,048	1
H35B	0,1312	0,1950	0,8634	0,048	1
C36	0,624(2)	0,4827(12)	0,7407(15)	0,052(2)	1
H36A	0,5777	0,5101	0,7349	0,062	1
H36B	0,6439	0,4779	0,7763	0,062	1
C37	0,486(2)	0,2155(12)	0,8715(12)	0,043(2)	1
H37A	0,5341	0,1901	0,8709	0,052	1
H37B	0,5022	0,2485	0,8570	0,052	1
C38	0,852(2)	0,5022(12)	0,5425(13)	0,043(2)	1
H38A	0,8988	0,4946	0,5716	0,052	1
H38B	0,8815	0,5168	0,5172	0,052	1
C39	0,820(2)	0,5611(13)	0,7102(12)	0,043(2)	1
H39A	0,8504	0,5934	0,7243	0,052	1
H39B	0,8626	0,5318	0,7181	0,052	1
C40	0,097(2)	0,4957(12)	0,9588(13)	0,043(2)	1
H40A	0,1083	0,5063	0,9265	0,052	1
H40B	0,0366	0,5077	0,9610	0,052	1
C41	0,4027(19)	0,1949(12)	0,8388(13)	0,043(2)	1
H41A	0,4132	0,1893	0,8054	0,052	1
H41B	0,3847	0,1612	0,8513	0,052	1
C42	0,851(2)	0,5832(12)	0,5859(12)	0,043(2)	1
H42A	0,9059	0,5887	0,5728	0,052	1
H42B	0,8178	0,6167	0,5829	0,052	1

C43	0,739(2)	0,5669(12)	0,5082(12)	0,043(2)	1
H43A	0,7769	0,5923	0,4949	0,052	1
H43B	0,7197	0,5394	0,4833	0,052	1
C44	0,087(2)	0,3619(12)	1,0167(12)	0,043(2)	1
H44A	0,0440	0,3449	0,9902	0,052	1
H44B	0,1481	0,3501	1,0147	0,052	1
C45	0,733(2)	0,3746(12)	0,5427(12)	0,043(2)	1
H45A	0,7796	0,3544	0,5306	0,052	1
H45B	0,6805	0,3779	0,5158	0,052	1
C46	0,037(2)	0,4040(11)	1,1614(13)	0,043(2)	1
H46A	-0,0164	0,4040	1,1345	0,052	1
H46B	0,0168	0,3988	1,1925	0,052	1
C47	0,352(2)	0,4291(12)	0,9350(13)	0,043(2)	1
H47A	0,3164	0,4337	0,9606	0,052	1
H47B	0,3861	0,4617	0,9334	0,052	1
C48	0,708(2)	0,3469(12)	0,5849(13)	0,043(2)	1
H48A	0,7609	0,3448	0,6120	0,052	1
H48B	0,6893	0,3107	0,5751	0,052	1
C49	0,520(2)	0,3777(11)	0,6508(13)	0,043(2)	1
H49A	0,4734	0,3793	0,6206	0,052	1
H49B	0,4955	0,3581	0,6756	0,052	1
C50	0,112(2)	0,3194(11)	0,8490(13)	0,043(2)	1
H50A	0,0835	0,3228	0,8776	0,052	1
H50B	0,0635	0,3177	0,8196	0,052	1
C51	0,3354(19)	0,6010(12)	1,1105(13)	0,043(2)	1
H51A	0,3578	0,6355	1,1022	0,052	1
H51B	0,3282	0,6028	1,1449	0,052	1
C52	0,657(2)	0,5953(12)	0,5198(13)	0,043(2)	1
H52A	0,6758	0,6206	0,5467	0,052	1
H52B	0,6262	0,6151	0,4908	0,052	1
C53	0,806(2)	0,4487(12)	0,5230(14)	0,052(2)	1
H53A	0,7601	0,4553	0,4932	0,062	1
H53B	0,8513	0,4248	0,5143	0,062	1
C54	0,216(2)	0,3311(13)	1,1133(14)	0,052(2)	1
H54A	0,2253	0,3229	1,0802	0,062	1
H54B	0,2018	0,2978	1,1283	0,062	1
C100	0,1305(19)	0,6573(12)	1,2827(12)	0,0362(17)	1
C101	0,347(2)	0,2848(13)	0,7106(15)	0,052(2)	1
C102	0,267(2)	0,3858(13)	0,7065(15)	0,052(2)	1
C103	0,375(2)	0,3193(13)	0,7465(14)	0,052(2)	1
C104	0,336(2)	0,3719(11)	0,7466(12)	0,0400(19)	1
C105	0,285(2)	0,2984(13)	0,6736(14)	0,052(2)	1
C106	0,247(2)	0,3497(13)	0,6658(14)	0,052(2)	1
C200	0,006(2)	0,5900(13)	1,3063(15)	0,052(2)	1
C201	0,152(2)	0,6028(13)	1,2996(14)	0,052(2)	1
C202	0,089(2)	0,5697(13)	1,3108(15)	0,052(2)	1
C203	0,051(2)	0,6750(13)	1,2731(14)	0,052(2)	1
C204	-0,021(2)	0,6413(13)	1,2915(14)	0,052(2)	1
C300	0,8673(19)	0,2423(12)	0,5444(12)	0,0362(17)	1
H300	0,8332	0,2116	0,5461	0,043	1
C301	0,913(2)	0,2651(11)	0,5860(13)	0,0400(19)	1
H301	0,9096	0,2510	0,6170	0,048	1
C302	0,871(2)	0,2652(12)	0,4972(15)	0,052(2)	1
H302	0,8395	0,2505	0,4676	0,062	1
C303	0,966(2)	0,3345(12)	0,5407(13)	0,043(2)	1
C304	0,925(2)	0,3104(12)	0,4980(13)	0,043(2)	1
H304	0,9323	0,3248	0,4678	0,052	1
C305	0,9608(19)	0,3072(11)	0,5824(12)	0,035(2)	1
H305	0,9958	0,3202	0,6120	0,042	1
C306	1,021(3)	0,3843(14)	0,5445(19)	0,085(15)	1
H30Z	1,0460	0,3918	0,5789	0,128	1
H30D	0,9831	0,4135	0,5303	0,128	1
H30E	1,0698	0,3798	0,5269	0,128	1
Bi1	0,14120(7)	0,54448(5)	0,61922(5)	0,0353(3)	1
Bi2	0,27946(7)	0,62888(4)	0,62847(4)	0,0283(3)	1
Bi3	0,18073(7)	0,72165(4)	0,66141(4)	0,0289(3)	1
Bi4	0,41493(7)	0,60667(4)	0,72424(4)	0,0260(3)	1
Bi5	0,12252(7)	0,55257(4)	0,72357(4)	0,0290(3)	1
Bi6	0,31115(7)	0,53075(4)	0,77755(4)	0,0266(3)	1
Bi7	0,10507(7)	0,67044(4)	0,74391(4)	0,0277(3)	1
Bi8	0,41398(7)	0,70607(4)	0,78516(4)	0,0270(3)	1
Bi9	0,25457(7)	0,68810(4)	0,83382(4)	0,0295(3)	1
Bi10	0,29424(7)	0,57998(4)	0,87297(4)	0,0273(3)	1
Bi11	0,33558(7)	0,78669(4)	0,71210(4)	0,0298(3)	1
K2	0,3287(4)	0,2829(2)	0,9302(2)	0,0217(13)	1
K3	0,6708(4)	0,4872(2)	0,6128(2)	0,0234(13)	1
K1	0,1900(3)	0,4776(2)	1,0930(2)	0,0205(12)	1

C50	0,038(4)	0,043(5)	0,042(6)	-0,002(4)	-0,003(3)	0,001(4)
C51	0,038(4)	0,043(5)	0,042(6)	-0,002(4)	-0,003(3)	0,001(4)
C52	0,038(4)	0,043(5)	0,042(6)	-0,002(4)	-0,003(3)	0,001(4)
C53	0,050(5)	0,040(5)	0,066(7)	-0,011(4)	0,012(5)	-0,011(4)
C54	0,050(5)	0,040(5)	0,066(7)	-0,011(4)	0,012(5)	-0,011(4)
C100	0,032(4)	0,042(4)	0,035(5)	0,002(3)	0,010(3)	0,002(3)
C101	0,050(5)	0,040(5)	0,066(7)	-0,011(4)	0,012(5)	-0,011(4)
C102	0,050(5)	0,040(5)	0,066(7)	-0,011(4)	0,012(5)	-0,011(4)
C103	0,050(5)	0,040(5)	0,066(7)	-0,011(4)	0,012(5)	-0,011(4)
C104	0,043(4)	0,031(4)	0,045(5)	0,006(3)	0,005(4)	-0,003(4)
C105	0,050(5)	0,040(5)	0,066(7)	-0,011(4)	0,012(5)	-0,011(4)
C106	0,050(5)	0,040(5)	0,066(7)	-0,011(4)	0,012(5)	-0,011(4)
C200	0,050(5)	0,040(5)	0,066(7)	-0,011(4)	0,012(5)	-0,011(4)
C201	0,050(5)	0,040(5)	0,066(7)	-0,011(4)	0,012(5)	-0,011(4)
C202	0,050(5)	0,040(5)	0,066(7)	-0,011(4)	0,012(5)	-0,011(4)
C203	0,050(5)	0,040(5)	0,066(7)	-0,011(4)	0,012(5)	-0,011(4)
C204	0,050(5)	0,040(5)	0,066(7)	-0,011(4)	0,012(5)	-0,011(4)
C300	0,032(4)	0,042(4)	0,035(5)	0,002(3)	0,010(3)	0,002(3)
C301	0,043(4)	0,031(4)	0,045(5)	0,006(3)	0,005(4)	-0,003(4)
C302	0,050(5)	0,040(5)	0,066(7)	-0,011(4)	0,012(5)	-0,011(4)
C303	0,038(4)	0,043(5)	0,042(6)	-0,002(4)	-0,003(3)	0,001(4)
C304	0,038(4)	0,043(5)	0,042(6)	-0,002(4)	-0,003(3)	0,001(4)
C305	0,029(5)	0,031(6)	0,044(7)	0,001(4)	0,002(4)	0,004(4)
C306	0,10(3)	0,05(3)	0,11(4)	0,01(2)	0,04(3)	0,00(2)
Bi1	0,0311(6)	0,0409(7)	0,0341(8)	-0,0068(5)	0,0071(5)	-0,0128(5)
Bi2	0,0241(5)	0,0313(6)	0,0299(7)	0,0023(5)	0,0066(4)	-0,0025(5)
Bi3	0,0244(5)	0,0267(6)	0,0339(7)	0,0091(5)	0,0021(4)	0,0015(5)
Bi4	0,0208(5)	0,0227(6)	0,0342(7)	0,0034(4)	0,0053(4)	0,0023(4)
Bi5	0,0241(5)	0,0307(6)	0,0327(7)	0,0008(5)	0,0072(4)	-0,0104(5)
Bi6	0,0310(6)	0,0165(6)	0,0316(7)	0,0028(4)	0,0041(4)	-0,0001(5)
Bi7	0,0199(5)	0,0296(6)	0,0344(7)	0,0078(5)	0,0071(4)	0,0021(5)
Bi8	0,0256(5)	0,0197(6)	0,0329(7)	0,0040(4)	-0,0007(4)	-0,0028(5)
Bi9	0,0365(6)	0,0192(6)	0,0325(7)	0,0000(4)	0,0061(5)	0,0018(5)
Bi10	0,0341(6)	0,0204(6)	0,0268(7)	0,0050(4)	0,0046(5)	0,0001(5)
Bi11	0,0318(6)	0,0204(6)	0,0366(7)	0,0063(5)	0,0054(5)	-0,0014(5)
K2	0,020(3)	0,016(3)	0,029(4)	-0,002(2)	0,004(2)	-0,001(2)
K3	0,023(3)	0,019(3)	0,027(4)	-0,004(2)	0,002(2)	-0,001(2)
K1	0,014(3)	0,023(3)	0,025(4)	-0,004(2)	0,005(2)	-0,002(2)

7.2 Verbindungsverzeichnis

- 1** $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{La}@\text{Sb}_8\text{Sn}_6] \cdot 2 \text{ tol}$
- 2** $\text{C}_{72}\text{H}_{144}\text{Bi}_{8,\text{xx}}\text{K}_{12}\text{N}_8\text{O}_{72}\text{Sm}_1\text{Sn}_{5-0,\text{xx}}\text{tol}_y\text{en}_z$
- 3** $\text{C}_{72}\text{H}_{144}\text{Bi}_{8,\text{xx}}\text{K}_{12}\text{N}_8\text{Nd}_1\text{O}_{72}\text{Sn}_{5-0,\text{xx}}\text{tol}_y\text{en}_z$
- 4** $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6\{[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{La}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}3 \cdot \text{en } 3 \cdot \text{tol}$
- 5a** $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6\{[\text{Ce}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ce}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}11 \cdot \text{en}$
- 5b** $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6\{[\text{Ce}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Ce}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}n \cdot \text{en}$
- 6a** $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6\{[\text{Nd}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Nd}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}$
- 6b** $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_6\{[\text{Nd}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}](\mu\text{-Bi})_2[\text{Nd}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]\}$
- 7** $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4[\text{Ce}@\text{In}_2\text{Bi}_{11}]2,5 \cdot \text{en} \cdot \text{tol}$
- 8** $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{Sm}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]_{0,9}[\text{Sm}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]_{0,1} \cdot \text{en} \cdot \text{tol}$
- 9** Octamethylfulven
- 10** $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3[\text{La}@\text{Ga}_2\text{HBi}_{11}]_{0,9}[\text{La}@\text{Ga}_3\text{H}_3\text{Bi}_{10}]_{0,1} \cdot \text{en} \cdot \text{tol}$
- 11** $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_4(\text{Ga}_2\text{Bi}_{16}) \cdot \text{en}$
- 12a** $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3\text{Bi}_{11} \cdot 2 \text{ py} \cdot \text{tol}$
- 12b** $[\text{K}([2.2.2]\text{Krypt})]_3\text{Bi}_{11} \cdot 2 \text{ py} \cdot \text{tol}$

7.3 Publikations- und Präsentationsliste

7.3.1 Publikationsliste

1. R. Ababei, W. Massa, B. Weinert, P. Pollak, X. Xie, R. Clérac, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2014**, in the print.
2. B. Weinert, F. Müller, K. Harms, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12173–12177; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11979–11983.
3. J. Heine, B. Weinert, S. Dehnen, *Nachr. Chem.* **2014**, *7–8*, 753–758.
4. B. Weinert, A. R. Eulenstein, R. Ababei, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4792–4797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4704–4708 (Titelbild der Rückseite).
5. R. Langer, M. Yadav, B. Weinert, D. Fenske, O. Fuhr, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3623–3631.

6. R. Ababei, J. Heine, M. Holynska, G. Thiele, B. Weinert, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11295–11297 (Titelbild der Rückseite).
7. B. Weinert, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 13589–13595.
8. M.-L. Fu, D. Fenske, B. Weinert, O. Fuhr, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 1098–1102.

7.3.2 Präsentationsliste

Vorträge

1. „Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie“ 08/2011 und 08/2013, Hirschegg/Kleinwalsertal, Österreich
2. Auftaktveranstaltung Graduiertenkolleg 1782 – Funktionalisierung von Halbleitern, 10/2012, Rauschholzhausen, Deutschland

Experimentalvorträge

1. Chemikum Marburg, 05/2013 und 02/2014, Marburg, Deutschland
2. Lange Nacht der Chemie, 01/2014, Marburg, Deutschland
3. Performing Science², 09/2011, Gießen, Deutschland

Posterbeiträge

1. Wissenschaftsforum Chemie 2013 Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), 09/2013, Darmstadt, Deutschland
2. Jahrestreffen des Graduiertenkolleg 1782 – Funktionalisierung von Halbleitern, 08/2013, Hofheim in Unterfranken, Deutschland
3. Wöhler-Tagung, 09/2012, Göttingen, Deutschland
4. 13th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS 13), 08/2012, Victoria, Vancouver Island, Canada

7.4 Lebenslauf

Name: Bastian Weinert

Geburtsdatum: 18. Dezember 1985

Geburtsort: Lutherstadt Wittenberg

Familienstand: verheiratet

Ausbildung

2005 Abitur (Lise-Meitner-Schule Berlin, Oberstufenzentrum für Biologie, Chemie und Physik in Berlin-Neukölln)

2006–2011 Chemiestudium (Philipps-Universität Marburg)

2011 Diplomarbeit bei Prof. Dr. S. Dehnen (Philipps-Universität Marburg): *Darstellung intermetalloider Tetrel-Pentel-Cluster*

2011–2014 Promotion bei Prof. Dr. S. Dehnen (Philipps-Universität Marburg): *Synthese, Charakterisierung und quantenchemische Studien zu Zintl-Anionen und intermetalloiden Clustern*

Ein Wort des Dankes

Die Forschung, die dieser Arbeit zugrunde liegt, wäre ohne die Unterstützung und den Beistand vieler Menschen nicht möglich gewesen. Ihnen allen gilt mein herzlichster Dank.

Meiner Doktormutter, Prof. Dr. Stefanie Dehnen, danke ich für die Gelegenheit mich in ihren Laboren, ihrer Chemie und im Chemikum Marburg austoben zu dürfen, für ihre Obhut, die Motivation und die bereichernde Zeit vielen Dank.

Mein Dank gilt weiterhin Prof. Dr. Wolfgang Parak für die bereitwillige Übernahme der Zweitkorrektur dieser Arbeit und für die Möglichkeit einer Hospitation in seiner Arbeitsgruppe.

Mein Dank gilt weiterhin Prof. Dr. Florian Kraus für die Bereitschaft in der Prüfungskommission mitzuwirken und der Chemie in Marburg eine andauernde und weitreichende Strahlkraft zu verleihen.

Prof. Dr. XY danke ich besonders für die kurzfristige Übernahme des fehlenden Platzes in der Prüfungskommission.

Weiterhin möchte ich dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Verband der Chemischen Industrie danken, meine Doktorarbeit zu einem großen Teil finanziell unterstützt zu haben. Außerdem gilt mein Dank dem Graduiertenzentrum 1782 – Funktionalisierung von Halbleitern –, dessen Netzwerk ich nutzen konnte und das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft eingerichtet und gefördert wird.

Ein großes Dankeschön auch an all jene, die den Fachbereich am Laufen halten - NMR-, IR-, Standardanalytik- und insbesondere das Servicepersonal der Röntgen- und Massenspektrometrie-Abteilung, namentlich *C. Mischke*, *I. Kuzu*, *K. Harms*, *R. Riedel*, *M. Marsch*, *U. Linne* und *J. Bamberger*, sowie *M. Schween*.

Ich danke weiterhin den externen Kooperationspartnern *R. Conrad*, *R. Clérac* und *F. Weigend* für die gaschromatografische Analyse, die SQUID-Messungen an meinen Substanzen und die Unterstützung bei quantenchemischen Problemen.

Diese Zeilen gebühren all denen, die mir viel geholfen und den vergangenen Jahren ein oftmals allzu menschliches Gesicht gegeben haben, was die Zeit so angenehm machte - als da wären:

U. Siepe, *F. Schmock*, *J. Heine*, *F. Lips*, *M. Raupach*, *K. Hallier*, *S. Brüller*, *B. Barth*, *Z. You*, *S. Heimann*, *G. Thiele*, *U. Justus*, *R. Ababei*, *J. Eußner*, *N. Rinn*, *S. Göbeler-Scheuer*, *N. Lichtenberger*, *S. Santner*, *P. Bron*, *S. Mitzinger*, *K. Flosdorf*, *L. Guggolz*, *L. Vondung*, *M. Wagner*, *N. Kramer*, *I. Nußbruch*, *N.-J. Kneusels*, *M. Busse*, *D. Xie*, *W. Yu*, *S. Muche*, *F. Schneck*, *W. Xu*, *M. Reinmuth*, *K. Hanau*, *C. Donsbach*, *D. Premuzic*, *M. Müller*, *T. Krüger*, *M. Holynska*, *R.*

Langer, S. Haddadpour, B. Seibel, S. Peter, Y. Lin, T. Kaib, L. Maser.

Meinen Bachelor-Studenten *F. Müller* und *A. Eulenstein* danke dafür, dass sie ohne mein Wissen ein „Angewandte-Abonnement“ abgeschlossen haben. Meinem Bachelor-Studenten *A. Laser* danke ich dafür, was ich durch und von ihm lernen durfte. Meinen Vertiefern *M. Herrmann* und *X. Li* danke ich für die tatkräftige Unterstützung.

So gilt mein Dank auch ganz besonders meiner Familie, insbesondere meiner Mutter, für alles, was du für mich bewegt hast, mag es auch noch so unüberschaubar gewesen sein, Thomas, für all die Hilfestellungen seit Mathematik in der 7. Klasse, meiner Schwester, die das ganze Leben noch vor sich hat, viel Spaß dabei und meinen Großeltern für die gemeinsame Zeit.

S. Zimmermann, Y. Erlenbach, A. Erlenbach und dem Känguru danke ich genauso, wie ich mich auf die verbleibende Zeit mit euch freue. Ich danke meinen 160000 Haustieren für ihr beruhigendes Gesumme und ihren köstlichen Honig. Ich danke *T. Böhm* für die Möglichkeit uns auf ihrem Land selbst versorgen zu können. *H.-W. Putze* danke ich für den Humor. *S. Stoppok* gilt mein Dank für seine Texte und Musik. Ein ganz herzlicher Dank gilt auch *Pittiplatsch*, dem Lieben, und den anderen kleinen Monstern für die Stimme in meinem Ohr. Ich denke ihr alle wisst, wieviel ihr mir bedeutet.

Meiner Liebe, Eliza Leusmann, gilt ein ganz besonderer Dank...

8 Literatur

- [1] M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, *22*, 4348–4360.
- [2] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 680–682.
- [3] G. Frenking, R. Tonner, S. Klein, N. Takagi, T. Shimizu, A. Krapp, K. K. Pandey, P. Parameswaran, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5106–5139.
- [4] F. R. Wagner, A. Noor, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 529–536.
- [5] S.-J. Kim, F. Kraus, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1469–1478.
- [6] H. Kleinke, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 411–418.
- [7] S. Borocci, M. Giordani, F. Grandinetti, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3326–3334.
- [8] A. Joannis, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1891**, *113*, 795–798.
- [9] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, *29*, 1557–1571.
- [10] F. H. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1299–1312.
- [11] E. B. Peck, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 335–347.
- [12] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, *154*, 1.
- [13] J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5798–5809.
- [14] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 770–774.
- [15] E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *211*, 113–131.
- [16] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 881–882.
- [17] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3404–3418.
- [18] D. Britton, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 305.
- [19] F. J. Tehan, B. L. Barnett, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7203–7208.

- [20] J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards, F. J. Armatis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6267–6268.
- [21] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383–397.
- [22] V. Quéneau, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1358–2360.
- [23] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 903–907.
- [24] V. Manriquez, W. Hönlé, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *539*, 95–109.
- [25] F. Kraus, N. Korber, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5945–5959.
- [26] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3339–3340.
- [27] R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1134–1139.
- [28] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682–704.
- [29] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 526–529.
- [30] L. J. Guggenberger, E. L. Muettertides, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7221–7225.
- [31] L. J. Guggenberger, E. L. Muettertides, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7221–7225.
- [32] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520–539.
- [33] T. Sen, R. Poupko, U. Fleischer, H. Zimmermann, Z. Luz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 889–890.
- [34] G. Schröder, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 722.
- [35] J. F. M. Oth, K. Müllen, J.-M. Gilles, G. Schröder, *Helv. Chim. Acta.* **1974**, *57*, 1415–1433.
- [36] R. Poupko, H. Zimmermann, K. Müller, Z. Luz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7995–8005.
- [37] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3712–3754.
- [38] T. F. Fässler, *Struct. Bond.* **2011**, *140*, 91–131.
- [39] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- [40] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1841–1846.
- [41] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.

- [42] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [43] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892–1918.
- [44] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6860–6861.
- [45] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2654–2658.
- [46] S. Joseph, C. S. F. Kraus, N. Korber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4641–4647.
- [47] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2003**, *361*, 206–221.
- [48] V. Quéneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3263–3264.
- [49] J. Campbell, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4078–4081.
- [50] C. Suchentrunk, N. Korber, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1737–1739.
- [51] G. Espinoza-Quintero, J. C. A. Duckworth, W. K. Myers, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1210–1213.
- [52] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7163–7169.
- [53] V. Angilella, C. Belin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 203–204.
- [54] M. Hunziker, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5380–5381.
- [55] T. F. Fässler, U. Schütz, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1866–1870.
- [56] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E. M. Peters, K. Peters, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1915–1921.
- [57] C. Downie, J.-G. Mao, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4721–4725.
- [58] C. Suchentrunk, J. Daniels, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, N. Korber, *Z. Naturforsch. B* **2005**, *60*, 277–283.
- [59] W. Carrillo-Cabrera, U. Aydemir, M. Somer, A. Kircali, T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1575–1580.
- [60] V. Queneau, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1818–1820.
- [61] S. Ponou, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 393–397.
- [62] C. Belin, H. Mercier, V. Angilella, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 931.
- [63] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 508–512.

- [64] S.-J. Kim, D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3205–3209.
- [65] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5715–5716.
- [66] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 837–844.
- [67] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2000**, *215*, 139–142.
- [68] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2005**, *220*, 49.
- [69] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3313–3317.
- [70] R. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1489–1492.
- [71] N. Korber, A. Fleischmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 383–385.
- [72] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1500–1504.
- [73] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2003**, *218*, 458–461.
- [74] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2003**, *218*, 455–458.
- [75] R. Hauptmann, R. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2220–2224.
- [76] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2002**, *58*, i45–i46.
- [77] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 984–985.
- [78] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4774–4778.
- [79] E. Todorov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3889–3891.
- [80] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3538–3541.
- [81] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–67.
- [82] D. M. P. Mingos, T. Slee, L. Zhenyang, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 383–402.
- [83] L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8390–8391.

- [84] L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, J. Li, L. S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10169–10172.
- [85] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4162–4165.
- [86] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1117–1123.
- [87] M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 288–289.
- [88] K. Pfisterer, *Diplom-Arbeit, Bd. Universität Regensburg (Regensburg)*, **1999**.
- [89] N. Korber, J. Daniels, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1653–1658.
- [90] N. Korber, H.-G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 155–159.
- [91] N. Korber, J. Daniels, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 2454–2457.
- [92] N. Korber, J. Daniels, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 2083–2087.
- [93] N. Korber, J. Daniels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 189–191.
- [94] N. Korber, J. Daniels, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2681–2688.
- [95] N. Korber, J. Daniels, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1188–1190.
- [96] N. Korber, F. Richter, *Chem. Commun.* **1996**, 2023–2024.
- [97] N. Korber, J. Daniels, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1833–1838.
- [98] D. Knettel, M. Reil, N. Korber, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 965–969.
- [99] T. Hanauer, F. Kraus, N. Korber, *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 147–156.
- [100] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7366–7370.
- [101] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 950–961.
- [102] N. Korber, H.-G. von Schnering, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1997**, *212*, 85–87.
- [103] M. Driess, K. Merz, H. Pritzkow, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2688–2691.
- [104] K. Hübler, G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 483–496.
- [105] C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6036–6040.
- [106] T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1135–1140.

- [107] N. Korber, F. Richter, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1575–1577.
- [108] M. Reil, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1599–1602.
- [109] U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 91–93.
- [110] T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2532–2534.
- [111] L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1838–1839.
- [112] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2482–2487.
- [113] A. E. Kuznetsov, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2537–2541.
- [114] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 198–208.
- [115] B. Krebs, M. Mummert, C. Brendel, *J. Less-Common Met.* **1986**, *116*, 159–168.
- [116] B. Krebs, M. Hücke, C. Brendel, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 453–454.
- [117] J. Beck, C. Brendel, L. Bengtsson-Kloo, B. Krebs, M. Mummert, A. Stankowski, S. Ulvenlund, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1219–1226.
- [118] A. Hershaft, J. Corbett, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 979–985.
- [119] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 521–528.
- [120] M. Ruck, S. Hampel, *Polyhedron* **2002**, *21*, 651–656.
- [121] S. Ulvenlund, K. Ståhl, L. Bengtsson-Kloo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 223–230.
- [122] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429–451.
- [123] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623–1667.
- [124] H. G. von Schnering, W. Hönlé, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243–273.
- [125] M. Baudler, D. Düster, J. Germeshausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *534*, 19–26.
- [126] J. M. Goicoechea, M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7885–7893.
- [127] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5271–5274.
- [128] L. Xu, A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4091–4092.
- [129] K. H. Whitmire, M. R. Churchill, J. C. Fetting, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1056–1057.

- [130] A. Nienhaus, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1752–1758.
- [131] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9245–9246.
- [132] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2266–2273.
- [133] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2003**, 218, 461–463.
- [134] J.-Q. Wang, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6742–6745.
- [135] C. Downie, J.-G. Mao, H. Parmar, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1992–1997.
- [136] C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 346–348.
- [137] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *C. R. Chim.* **2005**, 8, 1878–1882.
- [138] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10990–10991.
- [139] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1149–1153.
- [140] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5789–5791.
- [141] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1977–1981.
- [142] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, I. Krossing, U. Preiss, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5404–5407.
- [143] V. Miluykov, A. Kataev, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1728–1732.
- [144] T. Hanauer, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6723–6727.
- [145] N. Korber, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, 125, 339.
- [146] R. C. Haushalter, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. Geib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1027–1028.
- [147] M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 574–575.
- [148] A. F. Richards, B. E. Eichler, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2602–2605.
- [149] N. Wiberg, H.-W. Lerner, S. Wagner, H. Nöth, T. Seifert, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, 877–880.

- [150] G. Prabusankar, A. Kempter, C. Gemel, M.-K. Schröter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7344–7347.
- [151] A. Schnepf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 1007–1018.
- [152] B. Kesanli, J. Halsig, Y.-F. Lam, P. Zavalij, J. Fettingner, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4567–4574.
- [153] F. Kocak, D. O. Downing, P. Zavalij, Y.-F. Lam, A. N. Vedernikov, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9733–9740.
- [154] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2442–2443.
- [155] S. C. Sevov, J. M. Goicoechea, *Organometallics* **2006**, *25*, 5678–5692.
- [156] M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9026–9037.
- [157] F. S. Kocak, P. Y. Zavalij, Y. F. Lam, B. W. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2009**, 4197–4199.
- [158] F. Li, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2706–2708.
- [159] F. Li, A. Muñoz-Castro, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8709–8712.
- [160] F. Li, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12056–12063.
- [161] M. Baudler, R. Heumüller, D. Düster, J. Germeshausen, D. J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 7–13.
- [162] G. Fritz, J. Härer, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *504*, 38–46.
- [163] G. Fritz, R. Biastoch, K. Stoll, T. Vaahs, D. Hanke, H. W. Schneider, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1987**, *30*, 385–388.
- [164] P. Noblet, V. Cappello, G. Tekautz, J. Baumgartner, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 101–109.
- [165] S. Charles, J. C. Fettingner, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5303–5311.
- [166] S. P. Mattamana, K. Promprai, J. C. Fettingner, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6222–6228.
- [167] V. A. Milyukov, A. V. Kataev, E. Hey-Hawkins, O. G. Sinyashin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2007**, *56*, 298–303.
- [168] I. Raabe, S. Antonijevic, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7510–7522.
- [169] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, F. Parker, R. C. Taylor, D. C. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4629–4630.

- [170] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2480–2481.
- [171] B. Eisenmann, J. Klein, M. Somer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 92–93.
- [172] J. Klein, M. Somer, B. Eisenmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 263–264.
- [173] J. Klein, B. Eisenmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 279–280.
- [174] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schäfern, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 211.
- [175] F. Lips, M. Raupach, W. Massa, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 859–863.
- [176] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3286–3290.
- [177] J. Klein, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1156–1160.
- [178] M. Asbrand, B. Eisenmann, *Z. Kristallogr.* **1992**, *198*, 309–310.
- [179] L. Xu, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5383–5389.
- [180] M. M. Gillett-Kunnath, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6560–6562.
- [181] R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2804–2810.
- [182] D. Rios, M. M. Gillett-Kunnath, J. D. Taylor, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2373–2377.
- [183] N. Lichtenberger, *Master-Arbeit*, Synthese und Charakterisierung binärer Zintl-Anionen der Gruppen 13/14 und 13/15, Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, **2013**.
- [184] B. Eisenmann, U. Rößler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 406–410.
- [185] M. Waibel, G. Raudaschl-Sieber, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13391–13394.
- [186] M. Waibel, C. B. Benda, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12928–12931.
- [187] M. Waibel, T. Henneberger, T. F. Fässler, *Chem. Commun.* **2012**, 8676–8678.
- [188] M. Waibel, O. Pecher, B. Mausolf, F. Haarmann, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5541–5546.
- [189] M. M. Gillett-Kunnath, I. Petrov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 721–729.

- [190] F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12968–12973.
- [191] U. Friedrich, M. Neumeier, C. Koch, N. Korber, *Chem. Commun.* **2012**, 10544–10546.
- [192] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 979–981.
- [193] R. Ababei, J. Heine, M. Holynska, G. Thiele, B. Weinert, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2012**, 11295–11297.
- [194] W. Blase, G. Cordier, *Z. Kristallogr.* **1991**, *196*, 207–211.
- [195] W. Blase, G. Cordier, *Z. Kristallogr.* **1990**, *193*, 319–320.
- [196] P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, G. Renner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1754–1756.
- [197] B. Schiemenz, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 295–296.
- [198] G. Renner, P. Kircher, G. Huttner, P. Rutsch, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 973–980.
- [199] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, S. Riedel, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2129–2133.
- [200] B. Kesanli, J. Fetting, B. W. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2364–2366.
- [201] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4155–4161.
- [202] B. Zhou, M. S. Denning, C. Jones, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2009**, 1571–1578.
- [203] Z.-M. Sun, Y.-F. Zhao, J. Li, L.-S. Wang, *J. Cluster Sci.* **2009**, *20*, 601–609.
- [204] B. Zhou, M. S. Denning, T. A. D. Chapman, J. M. Goicoechea, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2899–2907.
- [205] S. Scharfe, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1207–1213.
- [206] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8704–8706.
- [207] J. Campbell, H. P. A. Mercier, H. Franke, D. P. Santry, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 86–107.
- [208] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 937–938.

- [209] B. Kesanli, J. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5277–5285.
- [210] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 3663–3669.
- [211] D. O. Downing, P. Zavalij, B. W. Eichhorn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 890–894.
- [212] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1793–1798.
- [213] C. Knapp, B. Zhou, M. S. Denning, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2010**, 426–436.
- [214] S. Charles, J. C. Fettinger, S. G. Bott, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4713–4714.
- [215] T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2004**, 46, 6400–6406.
- [216] J. R. Heath, S. C. O’Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7779–7780.
- [217] D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, *Nature* **1993**, 366, 123–128.
- [218] B. Kesanli, J. Fettinger, D. R. Gardner, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4779–4786.
- [219] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3682–3704.
- [220] B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2802–2803.
- [221] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2032–2036.
- [222] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4094–4096.
- [223] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2005**, 247–249.
- [224] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9178–9186.
- [225] E. N. Esenturk, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12–13.
- [226] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7676–7677.

- [227] F. S. Kocak, P. Zavalij, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3515–3520.
- [228] Z. M. Sun, H. Xiao, J. Li, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9560–9561.
- [229] E. N. Esenturk, J. Fettingner, Y. F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2184–2186.
- [230] S. Scharfe, T. Fässler, S. Stegmaier, S. D. Hoffmann, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4479–4483.
- [231] H.-G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 372.
- [232] B. W. Eichhorn, S. P. Mattamana, D. R. Gardner, J. C. Fettingner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9708–9709.
- [233] B. Kesanli, J. C. Fettingner, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7367–7376.
- [234] B. Kesanli, J. C. Fettingner, B. Scott, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3840–3846.
- [235] J. Li, K. Wu, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1538–1544.
- [236] M. J. Moses, J. Fettingner, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5944–5945.
- [237] M. J. Moses, J. C. Fettingner, B. W. Eichhorn, *Science* **2003**, *300*, 778–780.
- [238] C. B. Benda, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 40–45.
- [239] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6557–6560.
- [240] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 986–990.
- [241] F. Lips, R. Clerac, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 991–995.
- [242] F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14168–14171.
- [243] F. Lips, M. Holynska, R. Clerac, U. Linne, I. Schellenberg, R. Pöttgen, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1181–1191.
- [244] R. Ababei, W. Massa, K. Harms, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13786–13790.
- [245] R. Ababei, W. Massa, B. Weinert, P. Pollak, X. Xie, R. Clérac, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2014**, *19*.

- [246] B. Weinert, *Diplom-Arbeit*, Darstellung intermetalloider Tetrel-Pentel-Cluster, Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, **2011**.
- [247] B. Weinert, M. Raupach, F. Lips, G. Thiele, S. Dehnen, „Widening the Field of Ternary Intermetalloid Clusters Built by Binary Polyanionic Precursor $[\text{SnSb}_4]^{8-}$ and Lanthanum complex: $[\text{La}@\text{Sn}_6\text{Sb}_8]^{3-}$ “, **2014**.
- [248] M. Frei, *Bachelor-Arbeit*, Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, **2010**.
- [249] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, F. E. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 341–345.
- [250] H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, C1–C3.
- [251] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 102. Auflage, **2007**.
- [252] T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Wälchli, K. Yamamoto, H. Funasaka, M. Kako, T. Hoshino, T. Erata, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1716–1719.
- [253] T. Wakahara, M. Yamada, S. Takahashi, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Kako, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, *Chem. Commun.* **2007**, 2680–2682.
- [254] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [255] B. Weinert, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13589–13595.
- [256] G. W. Sheldrick, SHELXTL 5.1, Techn. Ber., Bruker AXS Inc. 6300 Enterprise Lane, Madison, WI 53719, USA, **1997**.
- [257] STOE, X-RED, X-Shape, X-Area, Absorption correction was applied with the programs X-RED and X-SHAPE included in X-Area 1.43, Techn. Ber., STOE & Cie GmbH, Hilpertstraße 10, D64295 Darmstadt, **2011**.
- [258] M. M. Gillett-Kunnath, A. Munoz-Castro, S. C. Sevov, *Chem. Commun.* **2012**, 3524–3526.
- [259] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, *443*, 320–323.
- [260] M. G. Kanatzidis, G. S. Armatas, *Science* **2006**, *313*, 817–820.
- [261] D. Sun, A. E. Riley, A. J. Cadby, E. K. Richmann, S. D. Korlann, S. H. Tolbert, *Nature* **2006**, *441*, 1126–1130.

- [262] TURBOMOLE Version 6.2 ©, Techn. Ber., TURBOMOLE is a development of University of Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe 1989 – 2007, TURBOMOLE GmbH since 2007.
- [263] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [264] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [265] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [266] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [267] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173–194.
- [268] H. Stoll, B. Metz, M. Dolg, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 767–778.
- [269] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, *2*, 799–805.
- [270] S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 296–299.
- [271] J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 300–302.
- [272] gOpenMol: D. L. Bergman, L. Laaksonen, A. Laaksonen, *J. Mol. Graphics Modell.* **1997**, *15*, 301–306.
- [273] D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 201104.
- [274] M. K. Armbruster, F. Weigend, C. van Wuelen, W. Klopper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1748–1756.
- [275] F. Weigend, A. Baldes, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174102.
- [276] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2187–2193.
- [277] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, *16*, 195.
- [278] B. Weinert, F. Müller, K. Harms, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12173–12177.
- [279] F. Müller, *Bachelor-Arbeit*, Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, **2012**.
- [280] B. Weinert, A. Eulenstein, R. Ababei, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4792–4797.
- [281] S. Labouille, F. Nief, X.-F. L. Goff, L. Maron, D. R. Kindra, H. L. Houghton, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Organometallics* **2012**, *31*, 5196–5203.
- [282] J. Hao, H. Song, C. Cui, *Organometallics* **2009**, *28*, 3100–3104.

- [283] J. Lisowski, J. L. Sessler, V. Lynch, T. D. Mody, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2273–2285.
- [284] N. Ouali, B. Bocquet, S. Rigault, P.-Y. Morgantini, J. Weber, C. Piguet, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1436–1445.
- [285] S. Rigault, C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4587–4600.
- [286] W. Uhl, D. Kovert, S. Zemke, A. Hepp, *Organometallics* **2011**, *30*, 4736–4741.
- [287] B. Schrader, *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, Bd. 2ednd ed, VCH, Weinheim, **1989**, A7-09, F1-08.
- [288] D. J. Chapman, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6009–6013.
- [289] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3727–3733.
- [290] F. S. Kocak, D. O. Downing, P. Zavalij, Y.-F. Lam, A. N. Vedernikov, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9733–9740.
- [291] B. Kesanli, J. E. Halsig, P. Zavalij, J. C. Fettingner, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4567–4574.
- [292] A. Escher, W. Rutsch, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1644–1654.
- [293] W. von E. Doering in Kekulé Symposium, **1958–1959**, 35.
- [294] C. Schwarzmaier, A. Noor, G. Glatz, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, B. M. Crossairt, C. C. Cummins, R. Kempe, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7421–7424.
- [295] B. M. Crossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177.
- [296] M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235.
- [297] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2082–2084.
- [298] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855.
- [299] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046–3058.
- [300] D. Pugh, A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 610–641.

- [301] F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1374–1378.
- [302] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14180–14181.
- [303] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7182–7185.
- [304] S. Heinl, E. Peresyphkina, A. Y. Timoshkin, P. Mastrorilli, V. Gallo, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11087–11091.
- [305] C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7751–7755.
- [306] T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6635–6637.
- [307] A. R. Eulenstein, *Bachelor-Arbeit*, Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, **2013**.
- [308] W. Wichelhaus, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 104.
- [309] F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi, R. Poli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 507–508.
- [310] S. Shimada, J. Maruyama, Y.-K. Choe, T. Yamashita, *Chem. Commun.* **2009**, 6168–6170.
- [311] NIST, *National Institute of Standards and Technology*, **2014**.
- [312] C. V. Krishnan, C. Creutz, H. A. Schwarz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5617–5623.
- [313] A. Stasch, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4052–4055.
- [314] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.
- [315] C. E. Willans, *Organomet. Chem.* **2010**, *36*, 1–28.
- [316] S. Tang, J. Monot, A. El-Hellani, B. Michelet, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10239–10243.
- [317] G. E. Ball, M. L. Cole, A. I. McKay, *Dalton Trans.* **2012**, 946–952.
- [318] A. Higelin, S. Keller, C. Göhringer, C. Jones, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5041–5044.
- [319] R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8850–8853.

- [320] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272.
- [321] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289.
- [322] A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254–3258.
- [323] O. Kaufhold, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4122–4126.
- [324] V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5491–5494.
- [325] N. Takagi, T. Shimizu, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8593–8604.
- [326] Y. Xiong, S. Yao, G. Tan, S. Inoue, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5004–5007.
- [327] M. Kollwitz, J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 639–646.
- [328] T. Ziegler, G. Schreckenbach, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 606–611.
- [329] D. K. Brandenburg, D. H. Putz, DIAMOND, Crystal and Molecular Structure Visualisation, CRYSTAL IMPACT, Techn. Ber., Dr. K. Brandenburg und Dr. H. Putz GbR, Postfach 12 51, D53002 Bonn, **2004**.
- [330] K. Kojima, M. Kimura, S. Uedab, Y. Tamarub, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7512–7520.
- [331] S. Otsuka, M. Rossi, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2630–2633.
- [332] T. Tsuda, T. Yazawa, K. Watanabe, T. Fujii, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 192–194.
- [333] K. Fichtel, K. Hofmann, U. Behrens, *Organometallics* **2004**, *23*, 4166–4168.
- [334] A. P. Ginsberg, P. Braunstein, H. Lehner, D. Matt, K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Inorg. Synth.* **2007**, *27*, 218–221.
- [335] S. Bobev, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2672–2675.
- [336] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, *348*, 49–92.
- [337] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, *388*, 153–183.